

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H05B 33/14

H01L 33/00 C09K 11/06

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109579.X

US 5,707,745

[43] 公开日 2001 年 4 月 11 日

[11] 公开号 CN 1291068A

[22] 申请日 1995.12.6 [21] 申请号 00109579.X

分案原申请号 95196807.6

[30] 优先权

[32] 1994.12.13 [33] US [31] 08/354,674

[71] 申请人 普林斯顿大学理事会

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 琳达·S·萨波切克

史蒂芬·R·福里斯特

保罗·E·伯罗斯

丹尼斯·M·麦克卡蒂

马克·E·汤普森

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉 王达佐

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图页数 18 页

[54] 发明名称 可赋能的发光装置

[57] 摘要

一种透明的可赋能的发光装置(OLED),包含:一发射层,空穴迁移层和电子迁移层;所说的发射层设置在所说空穴迁移层与电子迁移层之间;基本上透明的第一导电材料层,第二导电材料层,所说的第一层在所说的空穴迁移层上面,所说的第二层在所说的电子迁移层上面。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种透明的可赋能的发光装置(OLED), 包含:

一发射层, 空穴迁移层和电子迁移层;

5 所说的发射层设置在所说空穴迁移层与电子迁移层之间;

基本上透明的第一导电材料层, 第二导电材料层, 所说的第一层在所说的空穴迁移层上面, 所说的第二层在所说的电子迁移层上面; 和

10 所说的发射层由以下材料组成, 该材料选自: 三价金属喹啉配合物、三价金属桥连喹啉配合物、席夫碱二价金属配合物、锡(IV)金属配合物、金属乙酰丙酮配合物、金属二齿配位体配合物、双膦酸配合物、二价金属马来腈二硫戊环配合物、分子电荷迁移配合物、芳香和杂环聚合物和稀土混合螯合物。

15 2. 权利要求 1 的装置, 其中

所说的发射层的厚度不超过约 200 埃;

所说的空穴迁移层的厚度不超过约 1000 埃; 和

所说的电子迁移层的厚度不超过约 1000 埃。

## 说明书

## 可赋能的发光装置

5 本申请为中国发明专利申请No.95196807.6的分案申请。

本发明涉及可赋能的发光装置。

10 电子显示器是现代社会传送信息必不可少的手段，它可用在电视机、计算机终端及其它应用中。没有任何其它的介质可提供其速度、多功能性及相互作用。已知的显示技术包括等离子显示器、发光二极管(LED)，薄层场致发光显示器等。

15 主要的非发射技术利用了一类有机分子的电子光学性质，即液晶(LC)或液晶显示器(LCD)。LCD操作相当可靠，但其对比度和分辨率较低，需要高能后照光。活性基质显示器采用多个晶体管，每一只能够激活单一的LC像素。无可置疑，与平板显示器相关的技术具有重要意义，同时该技术也在不断取得进展。可参见：“Flat Panel Displays”，Scientific American, March, 1993, 90-97页，S. W. Depp 和 W. E.  
20 Honard。该文章指明，到1995年，仅平板显示器预期的市场将为40-50亿美元。任何有利的显示技术应能提供高分辨率的全色显示器，具有良好的发光性及有竞争力的价格。

25 彩色显色器以三种主颜色红(R)、绿(G)和蓝(B)运行。采用有机薄膜材料的表现红、绿、蓝发光装置(OLED)已取得了显著的进步。这些薄膜材料是在真空条件下沉积的。此项技术在世界各地的许多地方得以发展，许多研究机构目前对其进行继续研究。

目前，最热门的高效有机发射结构被称之为双异结构OLED，如图1A所示，且如现有技术所述。该结构与采用GaAs或InP的无机OLED极为相似。

5 图1A的装置中，由铟锡氧化物(ITO)的薄层11深敷在玻璃载体层10上，层10与11形成基底8。此后，在ITO层11上沉积薄的(100-500埃)、有机的，主要为空穴迁移层(HTL)12。再在HTL层12上面再沉积薄(通常50埃-100埃)的发射层(EL)13。如果层太薄将使膜缺乏连续性，而膜太厚又会产生太大的内电阻，需高能量来操作。发射层(EL)13对100-500埃厚度的电子迁移层14(ETL)发出的电子及来自HTL层12的空穴提供重组位点。ETL材料的特点是其电子迁移率大大高于空穴的迁移率。在下述文献中公开了现有技术中ETL、EL和HTL材料的实例：“Organic Electroluminescent MultiColor Image Display Device,” issued on March 15,1994 to Tang et al.

15 通常，EL层13用高荧光染料进行掺杂以调整色彩，并增加OLED的场致发光效率。通过沉积金属接点15、16及顶电极17完成图1A所示的装置。接点15、16通常由铟或Ti/Pt/Au构成。电极17通常为双层结构，它由直接与有机ETL层14接触的合金如Mg/Ag 17' 及厚的高功能金属层17" 构成，如Mg/Ag上的金(Au)或银(Ag)。厚金属17" 为不透明的。当在顶电极17与接点15、16间施加适宜的偏压时，通过玻璃基底10产生光发射，图1A的OLED装置的发光外量子效率为0.05-4%，其取决于发射的颜色及其结构。

25 另一种已知的有机发射结构被之为单杂结构，如图1B所示，且如现有技术所述。该结构与图1A所示的结构相比，其差异在于EL层13也用作ETL层，从而除去了图1A中的ETL层14。但是，为了有效地工作，图1B的装置必须采用具有优良电子迁移能力的EL层13，否则必须包括图1A装置中所示的单独的ETL层14。

目前，在绿OLED中可观察到最高的效率。此外，可实现3-10伏的驱动电压。这些早期的非常有前途的显示技术使用了非晶形或高度多晶的有机层。无疑这些结构限制了穿过膜的载体电子迁移率，依次也限制了电流并增加了驱动电压。由多晶态引起的晶体的迁移和增长为此结构明显的不成功因素。电极接触退化也是明显的失败原因。

图1C显示的是另一种已知的OLED装置，为单层(聚合物)OLED的典型剖面图。如图所示，该装置包括玻璃载体层1，在其上涂敷有薄ITU层3，由它们构成基底在ITU层3上面形成例如一层旋转涂敷聚合物的有机层5。其提供了如前所述HTL、ETL和EL层各层的功能。在有机层5上形成金属电极层6。金属通常为Mg、Ca或其它常用的金属。

在USP 5,294,870 (Tang 等)中公开了采用有机化合物用于发光像素的多色场致发光图像显示装置的实例。该专利给出了多种发光像素，其包含一种在发蓝光的显像素区域中用于发射蓝光的有机介质。荧光介质在横向上与发蓝光的亚像素区域隔开。荧光介质吸收有机介质发出的光，并在不同的亚像素区域发出红光和绿光。掺杂荧光染料的发射红或绿光的材料对来自蓝亚像素区域的蓝光的吸收效果弱于直接由红或绿OLED形成的材料。其原因在于，效率为(对EL的量子效率)\*(对荧光的量子效率)\*(1-透光度)的乘积。因此，这种显示器的缺陷即为对于每一种发射的颜色需要相互隔开的不同的亚像素区域。

本发明的目的是提供一种透明的可赋能的发光装置(OLED)。

在本发明的一种实施方案中，透明的可赋能的发光装置(OLED)包括一发射层，空穴迁移层和电子迁移层；所说的发射层设置在所说空穴迁移层与电子迁移层之间；基本上透明的第一导电材料层，第二导电材料层，所说的第一层在所说的空穴迁移层上面，所说的第二层在所说的电子迁移层上面。

图1A为根据现有技术典型的有机双杂结构发光装置(OLED)的截面图。

5 图1B为根据现有技术典型的有机单杂结构发光装置(OLED)的截面图。

图1C为根据现有技术已知的单层聚合物OLED结构的截面图。

10 图2A、2B和2C分别为根据本发明的实施方案一体式三色像素采用结晶的有机发光装置(OLED)的截面图。

图3-11显示了可用于包含在产生各种颜色的活性发光层中的各种有机化合物。

15 图12(A-E)说明本发明用于生产多色OLED的荫罩(shadow masking)方法。

图13(A-F)说明本发明用于生产多色OLED的干蚀方法。

20 图14A显示了本发明的一种实施方案中采用堆积构型的多色OLED。

图14B显示了本发明另一个实施方案中气密封装(package)的截面图。

25 图14C为图14B沿14C-14C的截面图。

图15为采用本发明的OLED装置及显示器驱动电路图的RGB显示器的方框图。

30

图16显示了本发明的另一个实施方案的OLED装置，将堆积OLED的数目扩大至N，其中N为整数1、2、3...N。

图1A已作过描述，其为现有技术的双异结构有机发光装置。图1A装置的基本结构用于本发明的描述。

参看图2A，示出了本发明一种实施方案中高度紧密一体式RGB像素结构的示意截面，该结构是通过生长的或真空沉积的有机层完成的。在本发明的一个实施方案中，基于能在各种材料(包括金属和ITO)上生长有机材料，我们可以构造出表示为20、21和22的OLED双异结构(DH)的堆积体。为了更好地说明，在图2A的实例中，OLED20被看作堆积体的底部，OLED21为其中部，OLED22为其顶部。同样，图2A中堆积体是垂直定向的，但OLED也可以反向定向。在其它实施方案中，单异结构(SH)OLED(见图1B)或聚合物基OLED装置(见图1C)的堆积体可视为DH OLED可行的替代品，SH装置与DH装置同样可用于发光器。另外，包含真空沉积的和聚合发光材料组合的SH和DH装置被认为属于本发明的保护范围内。

每一个装置结构如装置20均由HTL层20H构成，它真空沉积或生长或沉积在ITO层35的表面上。顶层ETL层20T与HTL层20H间夹着EL层20E，如图2A装置的结构所示。ETL层20T及其它所述的ETL层由有机材料构成，如 $M(8\text{-羟基喹啉酸盐})_n$  ( $M$ =金属离子； $n=2\text{-}4$ )。其它适宜的有机ETL材料的实例参见USP5,294,870(Tang等)。在ETL层20T的顶部形成薄的半透明低功函(优选 $<4$ 电子伏特)金属层26M，其厚度一般小于50埃。适宜的材料包括Mg、Mg/Ag和As。在金属层26M的顶部沉积另一种透明的薄的导电ITO层26I。(以下为方便起见，金属层26M和ITO层26I的双层结构被称之为ITO/金属层26)。每一双异结构装置如20、21和22均具有底部的HTL层，其形成于ITO26I或35的透明导电层之上。然后沉积EL层，再沉积另一层ETL。因其组成和最小厚度，HTL、ETL、ITO、金属和有机EL层均是透明的。各ETL层的厚度可为50-1000

埃；各EL层的厚度可为50-200埃；各ETL层的厚度可为50-1000埃；各金属层26M的厚度可为50-1000埃；各ITO层26I和35的厚度可为1000-4000埃。从最佳情况考虑，每一层的厚度最好为上述范围的下限值。因此，每一OLED20、21和22(除去ITO/金属层)的厚度优选接近200埃。

5

如果由SH OLED装置而非DH OLED装置用于提供OLED20、21、22，如图1B中SH前面所描述的那样，ETL层和EL层由单一一层如层13提供。该层13通常为喹啉酸铝。如图2B所示，EL层20E、21E和22E分别同时提供EL层和ETL层的功能。但是，相对于图2B的SH OLED堆积体，图2A中DH OLED堆积体的优点是，DH OLED堆积体允许较薄的总体结构，具有较高的效率。

10

在图2A和2B中，即使每一OLED的中心之间有所偏移，但从每一装置发出的总的光束在OLED20、21和22间基本上是重合的。当光束在同心构型中重合时，接近玻璃基底的发射或非发射装置相对远离玻璃基底的发射装置来说是透明的。但是，二极管20、21和22相互间无需偏离，它们之间可同心地相互堆积，而从每一装置发出的光融洽入整体上说相互间是同心重合的。以下在讨论装置构造方法时会描述图12E中所述的同心构型。需要注意的是，在偏心 and 同心构型的功能方面，它们不存在差异。每一个装置通过玻璃基底37以基本上全向的模式发光。通过控制穿越堆积体29中三种OLED的电压可在任何时间对特定的像素提供理想的综合发射颜色和亮度。因此，每一OLED如22、21和20均可分别同时用光束如R、G和B赋能，如经图2A和2B示意的透明层赋能且通过其可见。每一DH结构20、21和22根据所加适当的偏压而发射不同颜色的光。双异结构OLED20发射蓝光。双异结构OLED21发射绿光，而双异结构OLED22发射红光。单独一种OLED20、21和22或其不同的组合被活化可选择性地获得各像素所需要颜色的光，其部分取决于在每一OLED20、21和22上电流的大小。

15

20

25



在图2A和2B的实例中，分别由电池32、31和30向OLED20、21和22加向上的偏压。电流从每个电池32、31和30的正极端分别流入其相应的OLED20、21和22的阳极40、42、42，通过各个装置的诸层后，从用作阴极的极端21、22和43流至每一电池32、31和30的负极。结果，光从每一OLED20、21和22发出。OLED装置20、21和22通过一装置(未示出)，将电池32、31和30分别与其相应的OLED选择性开启或关闭连接而选择性地赋能。

在本发明的实施方案中，如图2A和2B所示，用于OLED22的顶ITO接点26I为透明的，使得所显示的三色装置可用于平视显示。但是，本发明的另一种实施方案中，顶接点26I是由厚金属形成的，如Mg/Ag、In、Ag或Au，以反射向上发射的光返回基底13，显著地增加装置的效率。同样，通过在玻璃基底37与ITO层35间形成多层不导电薄膜以提供抗反射表面可增加整个装置的效率。需要三套抗反射层，其中每一种在从各层发射的波长下形成抗反射涂层。

在另一个实施方案中，图2A的装置以相反或反转的方式构造，使发射的光从堆积体的顶部发出而非如前所述的从底部发出。参看图2，反转结构的实例是用厚的反射金属层38代替ITO层35。通过交换HTL层20H和ETL层20T，同时EL层20E仍夹在20H与20T中间，从而形成蓝OLED20。进而，金属接点层26M沉积在ITO层26I的顶部。与反转的蓝IED20相同，堆积体的绿OLED21和红OLED22部分分别以反转层构造(HTL和EL层交换，随后反转金属和ITO层)。需要指出，在反转结构中，蓝装置20必须在顶部，而红装置22则必须在底部。同样，电池30、31和32的极性也要反转。结果，分别通过装置20、21和22的电流当施以向前的发光偏压时以与图2A实施方案相反的方向流动。

在该实例中，截面图中的装置为台阶形。透明的接点区(ITO)26I允许对堆积体中的每一像素分别施以偏压，进而，该材料也可用在加工步骤中的蚀刻步骤。分别对每一DH OLED结构20、21和22施以偏压

可将像素输出的波长调节至如CIE(Commission Internationale de l'Eclairage/International Commission of Illumination)颜色标准定义的可见光光谱的各种理想颜色。蓝发射OLED20位于堆积体的底部，它是三种装置中最大的。蓝OLED在底部是因其对红光和绿光均是透明的。

最后，将要描述的是使用透明的ITO/金属层26的材料“分隔”(“Partitioning”)以便利生产该装置。与有机化合物相关的真空生长和构造方法是非常独特的方面，它使得有可能制造图2A、2B和2C所示的像素OLED装置。图2A、2B和2C所示的纵向上分层可用最小可能的面积来构造三种颜色像素，因而使这些想法用于高清晰度显示器。

如图2A、2B和2C所示，每一个DH结构20、21和22可同时或分离地分别以箭头B、G和R所示发光。需要指出，基本上从每一OLED20、21和22的整个横向部分发光，其中箭头R、G和B分别并不代表实际发光的宽度。这样，通过眼睛感觉不同的颜色和色调以综合R、G和B颜色的增减。这在采色视觉和显示比色素领域是公知的。在所示的偏移结构中，红、绿和蓝光束基本上重合。如果装置制得足够小，如约50微米或更小，可从堆积体生产任何一种颜色。但是，很显然一种颜色源于一种像素。

用在DH结构中的有机材料一种在另一种顶上生长，或在纵向上堆积，最长波长装置22为红光在顶部，而最短波长装置20为蓝光在底部。以这种方式，可减少在像素或装置中的光吸收。每一DH OLED装置由ITO/金属层26(具体而言，半透明金属层26M和铟锡氧化物层26I)分开。ITO层26I可通过金属沉积进一步处理以对暴露的ITO表面上提供严格的接点区，如接点40、41、42和43。这些接点40、41、42和43是由铟、铂、金、银或合金如Ti/Pt/Au、Cr/Au或Mg/Ag构造的。使用常规的金属沉积或气相沉积对接点的沉积技术也是公知的。接点如40、41、42和43能分开堆积体中每一OLED的偏压。有机OLED材料与透明电极26I间的重要的化学差异使电极起蚀刻停止层作用。这使得在装置加工期间对每一像素进行有选择的蚀刻和暴露。

5 每一OLED20、21、22均具有其自己的偏压源，在该实例中示意  
为电池32、31和30，其使每一OLED能发光。可以理解，可分别以适  
宜的信号用来代替电池30、31和32。如公知的那样，OLED需要最小  
的域电压以发光(每一DH OLED)，因此该活化电压由电池符号示意显  
示。

10 EL层20E、21E、22E可由有机化合物构造，有机化合物的选择依  
据其生产各主要颜色及中间体的能力进行。有机化合物通常选自三价  
金属喹啉酸盐配合物、三价金属桥的喹啉酸盐配合物、席夫碱二价金  
属配合物、锡(IV)金属配合物、金属乙酰丙酮化物配合物、金属二齿  
配位体配合物、双磷酸(bisphosphonates)配合物、二价金属马来腈二硫  
戊环配合物、分子电荷转移配合物、芳和杂环聚合物和稀土混合螯合  
物，如下所述。

15 三价金属喹啉酸盐配合物如图3中结构式所示，其中M为三价金  
属离子，选自周期表第3-13族和镧系元素。 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 和 $\text{In}^{3+}$ 为优选的  
三价金属离子。

20 图3中R包括氢、取代和未取代的烷基、芳基和杂环基。烷基可为  
直链或支链，优选具有1-8个碳原子。适宜的烷基实例为甲基和乙基。  
优选的芳基为苯基，R为杂环基的实例包括吡啶基、咪唑基、呋喃基  
和噻吩基。

25 R是烷基、芳基和杂环基可被至少一个取代基取代，取代基选自：  
芳基、卤素、氰基、烷氧基，优选具有1-8个碳原子。优选的卤素为氯。

30 图3中基团L代表一种配位体，包括吡啶甲基甲基酮、取代和未取  
代的水杨醛(如用巴比土酸取代的水杨醛)，式 $\text{R}(\text{O})\text{CO}-$ 的基团(其中R  
定义如上)、卤素、式 $\text{RO}-$ 的基团(R定义如上)、喹啉化合物(如8-羟基

喹啉)及其衍生物(如巴比土酸取代的喹啉化合物)。由图3所示结构式覆盖的优选配合物为M是 $Ga^{+3}$ , L是氯的配合物。这些化合物发蓝光。当M为 $Ga^{+3}$ , L为羧酸甲酯时, 配合物在蓝至蓝/绿区域发光。使用巴比土酸取代的水杨酸或巴比土酸取代的8-羟基喹啉为L基可预计发射黄或红光。采用喹啉酸盐作L基团可发射绿光。

可用于本发明的三价金属桥连喹啉配合物如图4A和4B所示。这些配合物产生绿光, 与现有技术装置中采用的三喹啉酯(图3中L为喹啉酯的配合物)比较显示出优异的环境稳定性。用于这些配合物中的三价金属离子M如上定义, 优选 $Al^{+3}$ 、 $Ga^{+3}$ 或 $In^{+3}$ 。图4A中的基团Z的结构式为 $SiR$ , 其中R如前定义。Z也可为式 $P=O$ 的基团, 其形成了磷酸酯。

席夫碱二价金属配合物包括图5A和5B所示的那些, 其中 $M'$  为二价金属, 选自周期表第2-12族, 优选Zn(参见: Y、Hanada,等, “Blue Electroluminescence in Thin Films of Axomethin-Zinc Complexes”, Japanese Journal of Applied Physics Vol.32,PP.L511-L513(1995))。基团 $R^1$ 选自图5A和5B所示的结构式。基团 $R^1$ 优选通过胺或吡啶基团的氢与配合物的金属配位。X选自氢、烷基、烷氧基, 每一个均具有1-8个碳原子, 芳基、杂环基、磷酰基、卤素和胺。优选的芳基为苯基, 优选的杂环基选自: 吡啶基、咪唑基、呋喃基和噻吩基。X基团影响席夫碱二价金属配合物在有机溶剂中的溶解度。图5B所示的特定的席夫碱二价金属配合物在波长为520nm处发射。

本发明EL层中采用的锡(IV)金属配合物发绿光。这些配合物包括式 $SnL^1_2L^2_2$ 的配合物, 其中 $L^1$ 选自水杨醛、水杨酸或喹啉化合物(如8-羟基喹啉)。  $L^2$ 包括前述对所有R基团的定义, 除氢之外。例如, 当 $L^1$ 为喹啉化合物,  $L^2$ 为苯基的锡(IV)金属配合物的发射波长( $\lambda_{em}$ )为504nm, 该波长是在固态下测量光致发光得到的。

锡(IV)金属配合物还包括图6中结构式的那些配合物，其中Y为硫或 $\text{NR}^2$ ， $\text{R}^2$ 选自氢和取代或未取代的烷基和芳基。烷基可为直链或支链，优选具有1-8个碳原子。优选的芳基为苯基。对烷基和芳基进行取代的取代基包括1-8个碳原子的烷基和烷氧基、氰基和卤原子。 $\text{L}^3$ 选自烷基、芳基、卤化物、喹啉化合物(如8-羟基喹啉)、水杨醛、水杨酸及马来腈二硫戊环化合物(“mnt”)。当A为S，Y为CN， $\text{L}^3$ 为“mnt”时，预计发射介于红和橙之间的光。

图7所示的 $\text{M}(\text{乙酰丙酮化物})_3$ 配合物产生蓝光。金属离子M选自周期表3-13族和镧系元素的三价金属。优选的金属离子为 $\text{Al}^{+3}$ 、 $\text{Ga}^{+3}$ 和 $\text{In}^{+3}$ 。图7中基团R定义同图3中对R的定义。例如当R为甲基、M选自 $\text{Al}^{+3}$ 、 $\text{Ga}^{+3}$ 和 $\text{In}^{+3}$ 时，在固态下测量光致发光得到的波长分别为415nm、445nm和457nm(见J.Kido等，“Organic Electroluminescent Devices Using Lanthanide Complexes”，Journal of Alloys and Compounds, Vol,92,pp.30-33(1993))。

本发明的金属二齿配位体配合物通常产生蓝光。

这些配合物通式为 $\text{MDL}_2^4$ ，其中M选自周期表第3-13族和镧系元素的三价金属。优选的金属离子为 $\text{Al}^{+3}$ 、 $\text{Ga}^{+3}$ 、 $\text{In}^{+3}$ 和 $\text{Sc}^{+3}$ 。D为图8A所示的双齿配位体。具体说来，二齿配位体D包括2-吡啶甲基酮、2-喹哪啶基(quinaldyl)酮和2-(邻苯氧基)吡啶酮，其中图8A中的基团R如前定义。

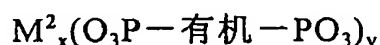
$\text{L}^4$ 的优选的基团包括乙酰丙酮化合物；式 $\text{OR}^3\text{R}$ 的化合物，其中 $\text{R}^3$ 选自Si、C、R选自如上定义相同的基团；3，5-二(叔丁基)苯酚；2，6-二(叔丁基)苯酚；2，6-二(叔丁基)甲酚；和 $\text{H}_2\text{Bpz}_2$ ，后面的化合物分别如图8B-8E所示。

例如，在固态下测量光致发光得到的 A1(吡啶甲基甲基酮)双(2,6-

二叔丁基)苯氧化物)的波长( $\lambda_{em}$ )为 420nm。上述化合物的甲酚衍生物的波长也是 420nm。Al(吡啶甲基甲基酮)双(OSiPh<sub>3</sub>)和 Sc(4-甲氧基-吡啶甲基甲基酮)双(乙酰丙酮化物)的波长均为 433nm, 而 Al[2-(邻苯氧基)吡啶]双(2,6-二(叔丁基)苯氧化物)的波长为 450nm。

5

可用于本发明 EL 层的另一类化合物为双磷酸化合物。双磷酸化合物由下式表示:



10

M<sup>2</sup> 为金属离子。当 x 为 y 均为 1 时, 它是四价金属离子如 Zr<sup>4+</sup>、Ti<sup>4+</sup> 和 Hf<sup>4+</sup>。当 x 为 3 且 y 为 2 时, 金属离子 M<sup>2</sup> 为二价, 包括例如 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup>。上式中术语“有机”是指能与磷酸基双官能化的芳香族或杂环族荧光化合物。

15

优选的双磷酸化合物包括图 9A、9B 所示的那些, 如亚苯基亚乙烯基双磷酸化合物。具体而言, 图 9A 示出了  $\beta$ -苯乙烯基 1,2-二苯乙烯双磷酸和图 9B 示出了 4,4'-二苯基二(乙烯基磷酸), 其中 R 如前定义, R<sup>4</sup> 选自取代和未取代的烷基, 优选其具有 1-8 个碳原子, 和芳基。优选的烷基为甲基和乙基, 优选的芳基为苯基。优选的取代烷基和芳基的取代基包括至少一个选自芳基、卤原子、氰基、烷氧基(优选具有 1-8 个碳原子)的取代基。

20

二价金属马来腈二硫戊环(nmt)配合物的结构式如图 10 所示。二价金属离子 M<sup>3</sup> 包括所有具有+2 电荷的金属离子, 优选过渡金属离子如 Pt<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 和 Pd<sup>2+</sup>。Y<sup>1</sup> 选自氰基和取代或未取代的苯基。优选的苯基的取代基选自烷基、氰基、氯和 1,2,2-三氰基乙烯基。

25

L<sup>5</sup> 代表无电荷的基团。优选的 L<sup>5</sup> 基因包括 P(OR)<sub>3</sub> 和 P(R)<sub>3</sub>, 其中 R 定义如上, 或 L<sup>5</sup> 可为一种螯合配位体, 如 2,2'-二吡啶基, 菲咯啉; 1,5-环辛二烯; 或双(二苯基膦基)甲烷。

30

表 1 示出了这些化合物的各种组合的发射波长的代表性实例，如以下文献给出的：C.E. Johnson et al., "Luminescent Iridium(I), Rhodium(I), and Platinum(II) Dithiolate Complexes", Journal of the American Chemical Society, Vol. 105, pg. 1795(1983)。

表 I

配合物	波长*
[铂(1,5-环辛二烯)(mnt)]	560nm
[铂(P(OEt) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mnt)]	566nm
[铂(P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mnt)]	605nm
[铂(双(二苯基膦基)甲烷)(mnt)]	610nm
[铂(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mnt)]	652nm

\*在固态下测量光致发光得到的波长。

用于本发明 EL 层的分子电荷迁移配合物为包含与电子给体结构配位的电子受体结构的那些化合物。图 11A-11E 示出了各种适宜的电子受体，其可与图 11F-11J 所示电子给体结构中的一种形成电荷迁移配合物，图 11A 和 11H 中基团 R 定义同前。

这些电荷迁移材料膜是这样制备的：以两个池中分别蒸发给体和受体分子至基体上；或者直接蒸发预先制得的电荷迁移配合物。发射波长可从红至蓝，取决于何种受体与何种给体偶合。

在固态下发荧光的芳香化合物和杂环化合物的聚合物可用于本发明的 EL 层。这些聚合物可用于产生各种不同颜色的发射。表 II 给出了适宜的聚合物的实例及其发射的颜色。

表 II

聚合物	发射颜色
聚(对苯乙烯)	蓝至绿
聚(二烷氧基亚苯基亚乙烯)	红/橙
聚(噻吩)	红
聚(苯)	蓝
聚(苯基乙炔)	黄至红
聚(N-乙基吡唑)	蓝

用于本发明的稀土混合螯合剂包括键合至二齿芳族或杂环配位体的任何镧系元素(如 La、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Tb)。二齿配位体用于迁移载体(如电子), 但不吸收发射能。因此, 二齿配位体用于迁移能量于金属。稀土混合螯合物中配位体的实例包括水杨醛和其衍生物、水杨酸、喹啉化合物、席夫碱配位体、乙酰丙酮化合物、菲咯啉、联吡啶、喹啉和吡啶。

空穴迁移层 20H、21H 和 22H 可由卟啉化合物组成。此外,空穴迁移层 20H、21H 和 22H 可至少具有一种空穴迁移芳族叔胺, 该化合物至少包含一个仅与碳原子键合的三价氮原子, 至少其中之一为芳环的环原子。例如, 芳族叔胺可为芳基胺, 如一芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚芳基胺。其它适宜的芳族叔胺以及所有的卟啉化合物公开于 USP 5,294,870(Tang 等), 该文献的所有内容引入本文作参考, 只要这种教导不与本文内容矛盾。

可以通过下述两种方法之一完成本发明堆积的有机 OLED 三色像素的制备: 荫罩法和干蚀法, 为了进行说明, 两种所述方法均假定双异结构 OLED 构造, 即对每一种活化发射层仅采用一层有机化合物层, 光从底部玻璃基底表面发出。应当理解, 本领域的技术人员只需对所述方法进行轻微改变即可构造出对每一种活化发射层具有多个有机化合物层的多杂质结有机 OLED, 和/或反转结构(光从堆积体的顶部表



面发出)。

图 12(A-E)说明本发明荫罩法的步骤。欲用 ITO 层 52 涂敷的玻璃基底 50 首先进行清洁, 即将基底 50 浸在沸腾的三氯乙烯或类似的氯代烃中约 5 分钟。随后在丙酮中漂洗约 5 分钟, 然后在甲醇中约 5 分钟。然后用超高纯(UHP)氮气吹干基底 50。采用的所有有机溶剂均优选“电子级”。清洁后, 采用常规的溅射法或电子束法在真空中于基底 50 上形成 ITO 层 52。

然后按照下述过程在 ITO 层 52 上构造蓝发射 OLED55(见图 12B)。荫罩 73 设置在预定的 ITO 层 52 的外部。荫罩 73 和其它荫罩法中采用的掩蔽应在加上步骤中不将装置暴露于水气、氧气和其它污染物的条件下引入和除去, 上述成分会减少装置的使用寿命。采用如下作法实现这一点: 在用氮气或惰性气体充入的环境中变化掩蔽, 或通过遥控处理技术在真空环境下将掩蔽置于装置表面上。通过荫罩 73 的开口, 在不暴露于空气即真空下顺序将 50-100 埃厚的空穴迁移层(HTL)54 和 50-200 埃厚的蓝发射层(EL)56 沉积(图 12B 所示)。将厚度优选 50-1000 埃的电子迁移层(ETL)58 沉积在 EL56 上。然后, 在 ETL58 上面沉积半透明金属层 60M, 其优选由 10%Ag 和 90%Mg 层组成, 或为其它低功函金属或金属合金层。层 60M 非常薄, 优选小于 100 埃。层 54、56、58 和 60M 可根据任何常规沉积技术进行沉积, 如气相沉积、离子束沉积、电子束沉积、溅射和激光烧蚀。

然后通过常规的溅射或电子束方法在金属层 60M 上形成厚度约 1000-4000 埃的 ITO 接点层 60I。为方便起见, 夹心层 60M 和 60I 将被称之为并显示成单层 60, 其与图 2 的层 26 基本相同。每层 60 的低功函金属部分 60M 与在其下面的 ETL 层直接接触, 而 ITO 层 60I 与在其上面的 HTL 层接触。注意, 整个装置的构造过程最好在保持真空条件下完成, 步骤之间不中断真空。

图 12C 示出了绿发射 OLED65，其构造在层 60 的顶部，过程与用于构造蓝发射 OLED55 的荫罩和沉积技术基本相同。OLED65 包含 HTL62、绿发射层 64 和 TEL66。在 ETL 层 66 上沉积第二薄(厚度<100 埃，薄至足以半透明，但不能失去电连续性)的金属层 60M，随之是另一 1000-4000 埃厚的 ITO 层 60I，以形成第二夹心层 60。

图 12D 为使用类似的荫罩和金属沉积方法在层 60(具体在 60I 上面)上面构造的红发射 OLED75。红发射 OLED75 由 HTL70、红发射 EL72 和 ETL74 组成。在 OLED75 上形成层 60I 与 60M 的顶夹心层 60。类似如上图 2 实施方案所述。在另一种实施方案中，顶部透明 ITO 层 60I 可被适宜的金属电极代替，其另一作用是将向上的光反射回去通过基底 50，从而降低装置顶部的光损失。每一 ETL 层 74、66 和 58 的厚度为 50-200 埃；每一 HTL 层 54、62 和 70 的厚度为 100-500 埃；每一 EL 层 56、64 和 72 的厚度为 50-1000 埃。为了最佳亮度和效率，应使包含 ITO/金属层的每一层尽可能接近上述范围的下限值。

然后，优选在一个步骤中在 ITO 层 52 上形成电接点 51 和 59、在 ITO 金属层 60 的 ITO 部分 60I 上形成电接点 88、89、92、94 和 96。这些电接点可为铟、铂、金、银或其混合物如 Ti/Pt/Au、Cr/Au、Mg/Ag。在掩蔽装置的其余部分后可通过气相沉积或其它适宜的金属沉积技术沉积这些金属。

荫罩方法中最后的步骤是如图 12E 用绝缘层 97 防护(overcoat)整个装置，除了被掩蔽的金属接点 51、59、88、89、92、94 和 96 之外。绝缘层 97 对水分、氧气和其它污染物是不透性的，从而防止了 OLED 的污染。绝缘层 97 可为通过电子束、溅射或热磁增强或等离子体增强 CVD 沉积的  $\text{SiO}_2$ ，氮化硅如  $\text{Si}_2\text{N}_3$  或其它绝缘体。所用的沉积技术应不会使装置的温度升至高于  $120^\circ\text{C}$ ，因为高温会降低 OLED 的特性。

图 13(A-F)示出了本发明构造 OLED 堆积体的干蚀方法。参看图 13A, 以与上述荫罩方法相同的方式首先清洁玻璃基底 102。然后使用常规的溅射或电子束方法在真空中在玻璃基底 102 上沉积 ITO 层 101。然后在 ITO 层 101 的整个表面上使用常规真空沉积技术或聚合物旋涂或喷涂技术沉积 HTL104、蓝 E105、ETL106 和含金属层 107M 及 ITO 层 107I 的夹心层, 各层厚度通常与荫罩法中的厚度相同。ITO/金属夹心层 107 由厚度小于 100 埃、直接沉积在 ETL 层 106 上的低功  
5 函金属层 107M 及于金属层 107M 上厚度为 1000-4000 埃的 ITO 层 107I 组成。在 ITO 层 107I 的整个顶表面上, 使用低温等离子体 CVD 沉积 1000 埃-2000 埃厚的氮化硅或二氧化硅掩蔽材料 108 的层。然后在氮化硅层 108 上沉积正光抗蚀剂层 109 如 HPR1400J。如图 13B 所示, 使用标准光刻方法暴露并除去光抗蚀剂层 109 的外部 110(见图 13A)。相应于底部 ITO 层 101 区域的暴露的外部 110 被暴露并电接触。参看图 13C, 相应于除去光抗蚀剂区域的氮化硅层 108 的外部区域 111(图  
10 13B 定义)使用  $\text{CF}_4:\text{O}_2$  等离子体除去。然后, 使用离子磨技术或另一种等离子体蚀刻方法, 除去 ITO/金属层 107I 和 107M 的暴露的外面部分。再采用  $\text{O}_2$  等离子体分别顺序除去 ETL 层 106、EL 层 105 和 HTL 层 104 相应暴露的外面部分, 同样也除去图 13D 所示其余的光抗蚀剂层 109。最后, 再次采用  $\text{CF}_4:\text{O}_2$  等离子体除去氮化硅掩蔽 108, 得到图 13D 所  
15 示的蓝 OLED 构型。

采用相同顺序的干蚀方法步骤构造在蓝 OLED 顶部的绿 OLED115, 只是  $\text{SiN}_x$ 150 如图所示被涂盖, 随之如图 13E 所示的光抗蚀剂掩蔽 113, 从而掩蔽 ITO 层 101 的外面部分。然后沉积 HTL 层 114、  
25 绿 EL 层 116 等(见图 13F)。再采用相同用于蓝 OLED 构造的光刻和蚀刻技术完成绿 OLED115 的形成。随后, 使用基本上相同的干蚀方法在绿 OLED 的顶上形成红 OLED117。与图 12E 中层 97 类似的钝化层 119 的适当的图形沉积在 OLED 堆积体上以暴露电接点, 如荫罩方法所述。采用光抗蚀剂掩蔽以允许对钝化层 119 中的孔洞蚀刻。以后,  
30 金属 152 沉积在孔洞中, 最后通过卸走(lift-off)方法除去光抗蚀剂层和

过量的金属。

不论采用荫罩法、干蚀法或其它方法中何种方法，在 OLED 堆积体构造完后，必须对堆积体进行适当的包装以实现可接受的装置性能和可靠性。图 14(A-C)说明了本发明实施包装的实施方案，以对本发明多至 4 个多色 OLED 装置进行气密封装。图 14(A-B)中采用之标号与图 12E 中相同技术特征的标号相同。可也以采用图 13F 的几乎相同的结构进行封装。参看图 14A，在采用绝缘层 97 如  $\text{SiN}_x$  除护整个装置后，使用已知的蚀刻/光掩蔽技术形成入口孔 120、122 和 124 暴露蓝、绿和红 OLED(有机发光二极管)装置的最顶层金属层 60M'、60M'' 和 60M' "。因而，采用常规的方法步骤，在从暴露的金属层 60M'、60M'' 和 60M' " 至钎焊接凸面边缘 132、133 和 134 的路径上沉积适宜的金属循环路径 126、128 和 130(通常为金)。类似地，经形成的金属(如金)循环路径 135 提供阳极端，以具有接触 ITO 层 52 的内端及终止在钎焊接凸面边缘 136 的外端，均由常规方法提供。然后用附加的绝缘材料如  $\text{SiN}_x$  防护装置，以与沿着边缘暴露的焊接凸面 132、133、134 和 136 形成绝缘的盖。以这种方式，易于采用常规技术或如下描述的本发明的包装实施方案来封装有机 OLED 装置。

参考附图 14A、14B 和 14C，对本发明的另一个实施方案，描述在一种封装构型下于共同基底 50 上四个多色 OLED 装置的制造方法。起始原料包括用钎锡氧化物(ITO)152 防护层涂敷的玻璃基底 50。采用下述步骤以得到封装的多色有机 OLED 组合：

1. 以同心的方带环图案(square band ring pattern)掩蔽 ITO 层 52 以在 ITO 层 52 顶部，用常规技术沉积  $\text{SiO}_2$  层 138(可采用其它图案)。

2. 使用获得上述图 12E 或 13F 和 14A 的结构的方法，以  $\text{SiO}_2$  层 138 上区域 140 中形成分享共同层的 4 个三色 OLED 堆积体。

3. 经荫罩沉积金属接点170--181；每一个终止于SiO<sub>2</sub>层138上的外端，提供外部电连接或粘合垫170-181。注意，图14A中接点126，128和130相同于接点170-181中每三个连接接点。每三个接点为一组，即170-172，173-175，176-178，179-181，终止于其内端或其它端，分别提供了与四个有机OLED装置每一个的金属层60M'、60M''的电子连接。另一金属接点182经荫罩沉积在对所有四个OLED装置ITO层52的边缘，提供普通的阳极连接。注意，如果通过适当的掩蔽和蚀刻，四个OLED装置以完全独立的层制得，四个阳极接点将分别必须提赋能以多路转换方式操作的后一种排列。在本实施例中所述的多色OLED排列为非多路转换排列。

4. 采用溅射或等离子体增强CVD或电子束沉积技术，以连续的离开暴露的粘合垫170'-180'带或环中经荫罩沉积第二SiO<sub>2</sub>层184。

5. 以连续的带或环186在第二SiO<sub>2</sub>层或带84上沉积Pb-Sn或其它低温熔化焊剂。

6. 在盖玻璃188的底部上沉积金属环190，其与焊缝环186同心。

7. 在组件上安装盖玻璃188，如图14B所示，金属环190与焊缝环186相对。

8. 将组件放在惰性气氛如干燥氮气中，加热熔化焊缝环186得到空气紧密封，惰性气体捕集在内部区域192中。

参看图15，示出了显示器194，其为RGB有机OLED显示器，点195被省。完整的显示器194包含多个像素如196。像素以XY矩阵设置覆盖涂有ITO的玻璃基片的整个表面面积。每一个像素包括一个如图2所示的堆积的OLED结构。代替固定的偏压部件如电池30、31和32(如图2)，图2中标记的末端线如蓝(B)、绿(G)和红(R)被引出并与适宜的横向与纵向扫描处理仪197和198相连，处理由显示器发生器199控制，发生

器可为一个TV单元。因此，每一个OLED矩阵具有至少两个轴(X、Y)，每一OLED位于至少两个轴的交叉处。同样，X轴可代表横轴，Y轴代表纵轴。公知可将电视信号如NTSC信号转化成彩色显示器的颜色成分R、G和B。采用红、绿、蓝为主要颜色的计算机用监视器也是公知的。通过横和纵轴扫描技术驱动和控制该装置也是公知的。采用典型的XY扫描技术如使用XY寻址可对沉积在显示器表面上的像素结构的整体排列进行扫描。这些技术用在实际的矩阵显示器中。

按照所需要的信号量可使用脉冲宽度调制来选择性地对每一DH OLED像素的红、绿和蓝输入赋能。以这种方式，在显示器的每一线中的每一OLED可选择性地进入并寻址，并通过多种手段通过脉冲宽度调制信号或通过阶梯发生电压施加偏加，使这些装置发射单一颜色或多种颜色，从而从所说结构发出的光产生预定形状和颜色的图像。同样，也可逐次对XY轴的每一条轴扫描，并对矩阵中所选择的任一OLED进行逐次赋能以发射出光而产生纵向逐次产生的具有颜色的图像。选择的OLED中的任一个可同时被赋能。

如上所表明，图2所示的纵向层压技术可在极小的区域内构造三色DH OLED像素。这可提供高清晰高的显示器，如每英寸为300-600线的分辨率或更大。使用现有技术将不可能获得如此高的分辨率，现有技术中产生不同颜色的发射层或荧光介质相互间在横向上是隔开了。

基于现代标准，可以提供如图2所示的OLED装置，其有效面积小于可使数百的像素二极管在横向和纵向上堆积在一平方英寸的区域内。因而，此构造技术可实现极高的分辨率及高光亮度。

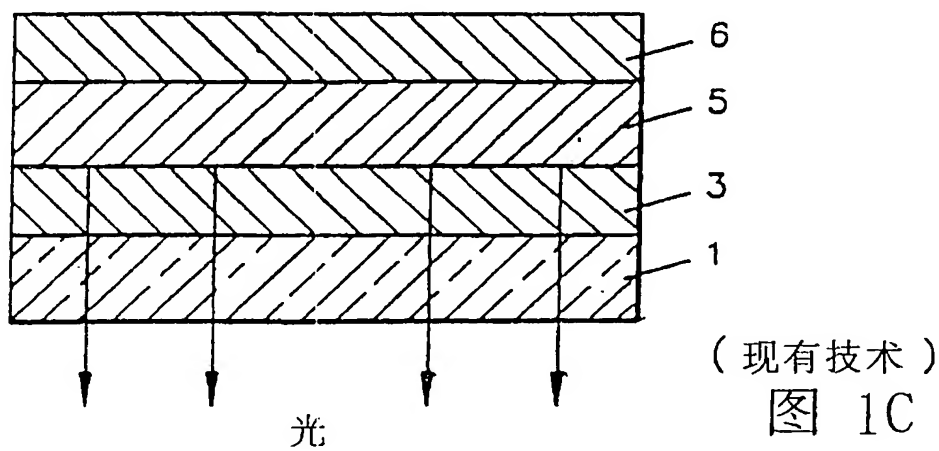
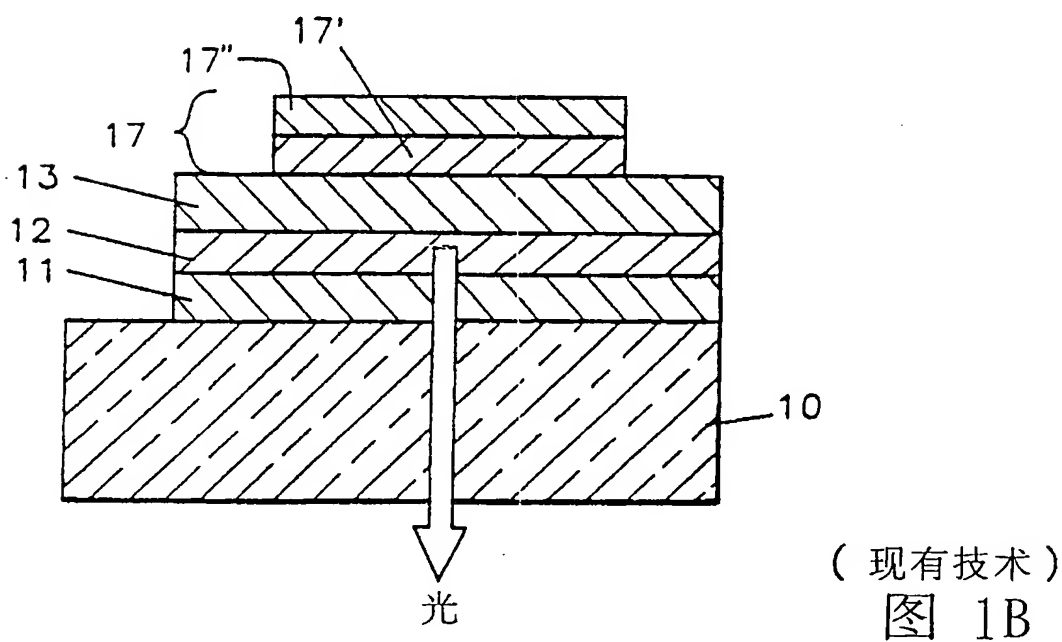
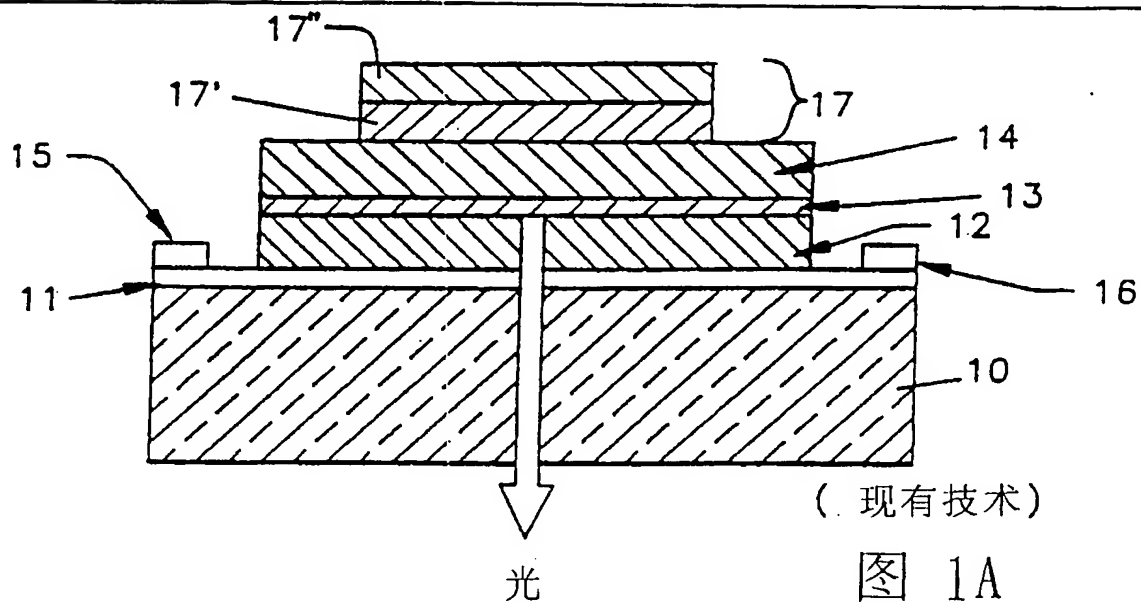
图16中示出了本发明另一个多色OLED装置的实施方案，该装置包括多至N个单个OLED的堆积体，其中N为整数1, 2, 3...N。根据未来技术的状态，N将为实际限定的值。使用图12(A-E)所述的荫罩法步

骤或图13(A-F)所述干蚀法可提供堆积的N级OLED。图16的堆积体的基底或底部为如图13F所示的玻璃基底102，在基底102上面形成ITO层101。紧接着为第一OLED层，随后的OLED装置每一个均依次包括ITO层101HTL层154、EL层156、ETL层158、金属层160、ITO层162。第N级OLED装置164进一步包括于最上面ITO层162上形成的最顶层金属层(见图13F的层152)。如图13F的彩色堆积体，在堆积体上沉积钝化层119。每一ED装置入每一EL层156所用的材料可选择以对相应的OLED提供特定的颜色。如在三色装置中，较短波长(蓝)的装置必须低于较长波长(红)装置，以避免红发射层吸收光。对各OLED所选的颜色及堆积的OLED的实际数目取决于具体应用和所需的颜色及能提供的遮蔽能力。这种多色装置也可用在光通讯网络，其中使用由堆积体中给定装置发出的不同波长传送每一不同的光通道。发射光内在的同心特性可耦合几种波长进入单一的单传送纤维。在实际的这种堆积体中，入口孔在每一装置的ITO层162下方形成，随之适宜的金属化定位以便于封装和电连接至堆积体中的每一OLED装置，其过程类似于图14A、14B和14C中的堆积的多色OLED装置。

这种装置可用于提供任何尺寸的低成本、高分辨率、高亮度的全色平板显示器。这拓宽了本发明的范围至小至几个毫米大至建筑物大小的显示器。显示器上产生的图像根据单个OLED的尺寸可为全色的文字式或说明式。

本领域的技术人员可以认识到如上所述的本发明的实施方案可做各种改变。这种改变仍属本发明权利要求的精神及保护范围内。例如，在本发明的另一实施方案中，多色堆积的OLED装置如上述图2的三色装置可从图1C所示聚合物装置形成OLED20而提供，或从沉积的金属磷酸化合物膜来提供，而并不具有真空中沉积的所有的三层。两种其它的堆积OLED可通过气相沉积形成。

说明书附图





00.00.00

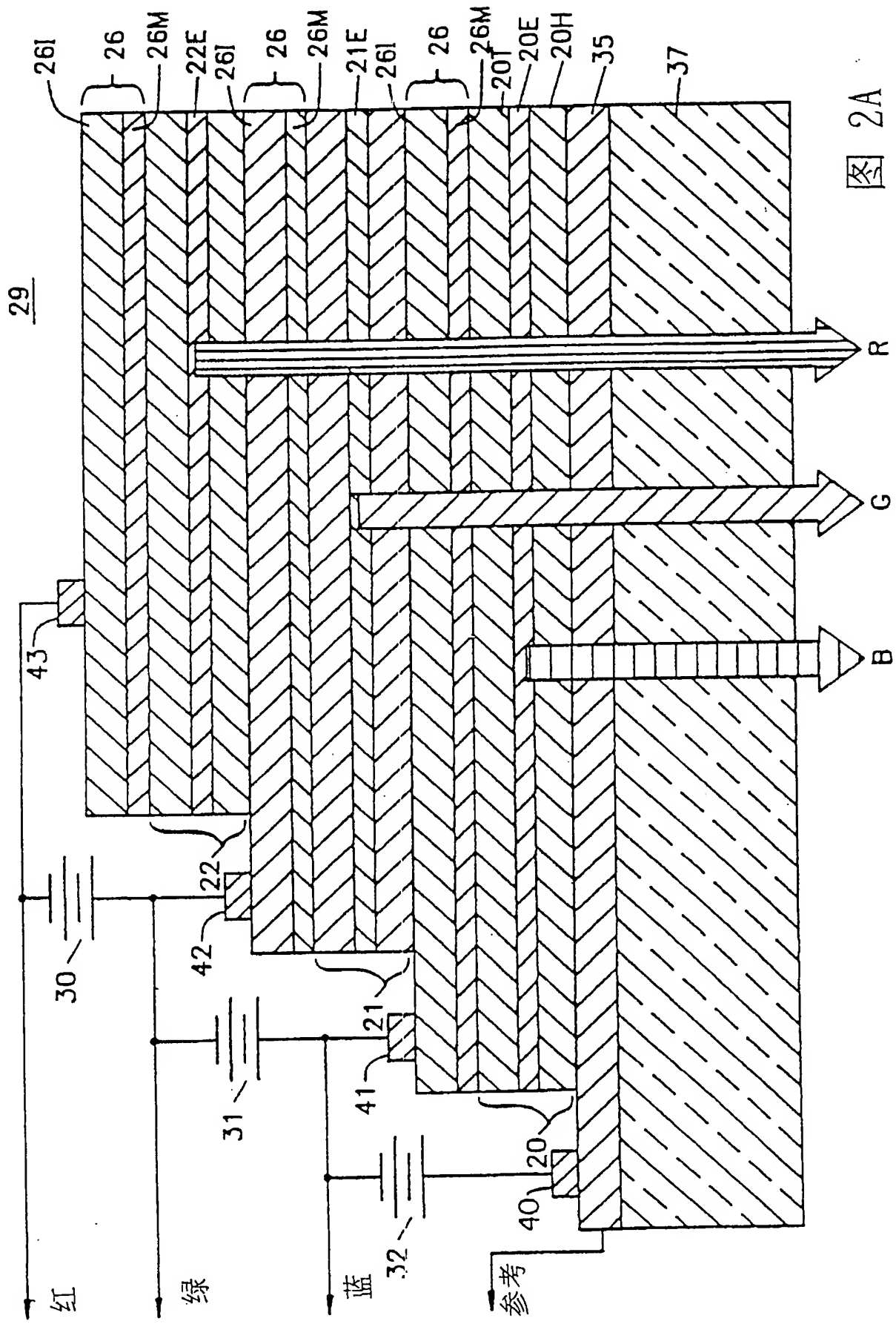


图 2A

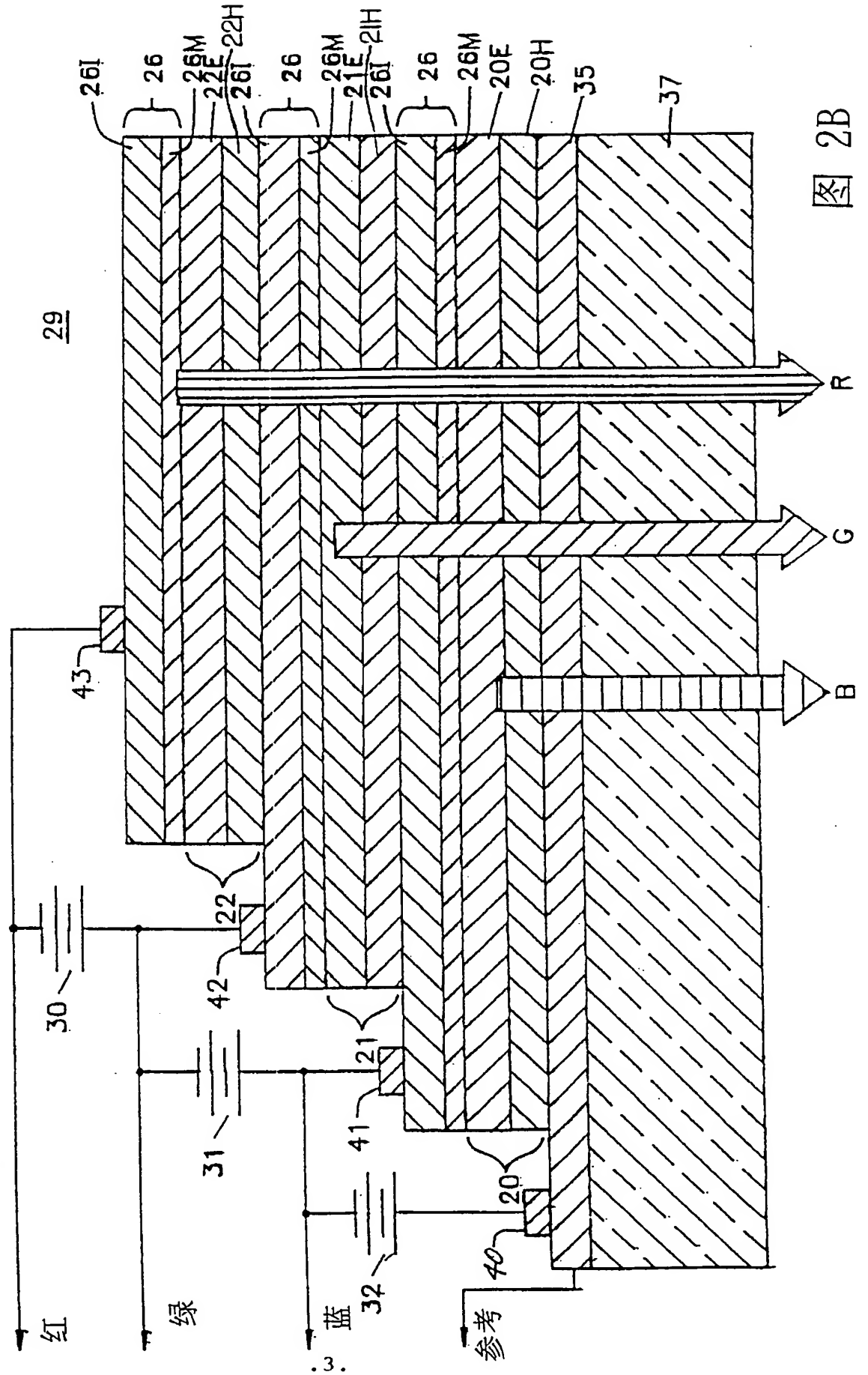


图 2B

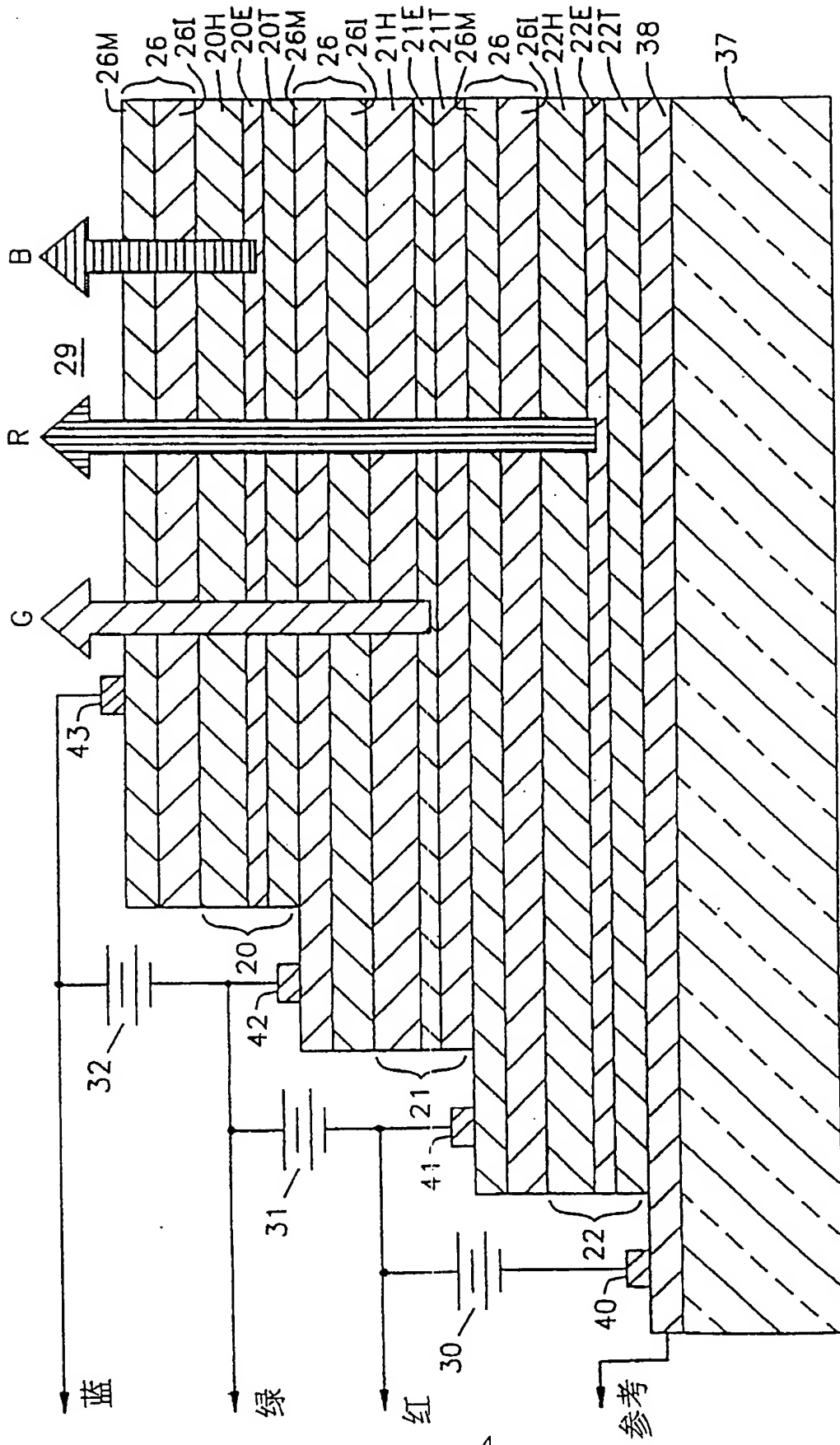


图 2C

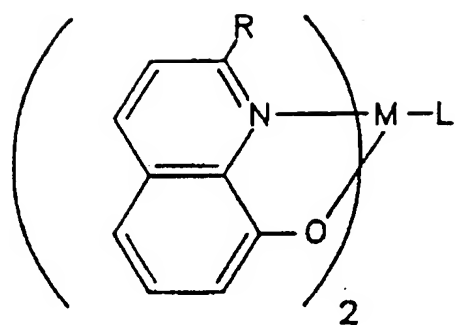


图 3

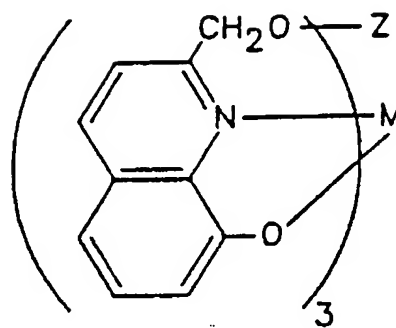


图 4A

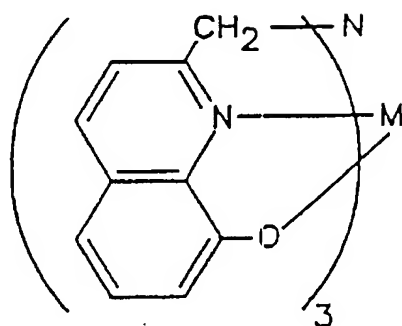


图 4B

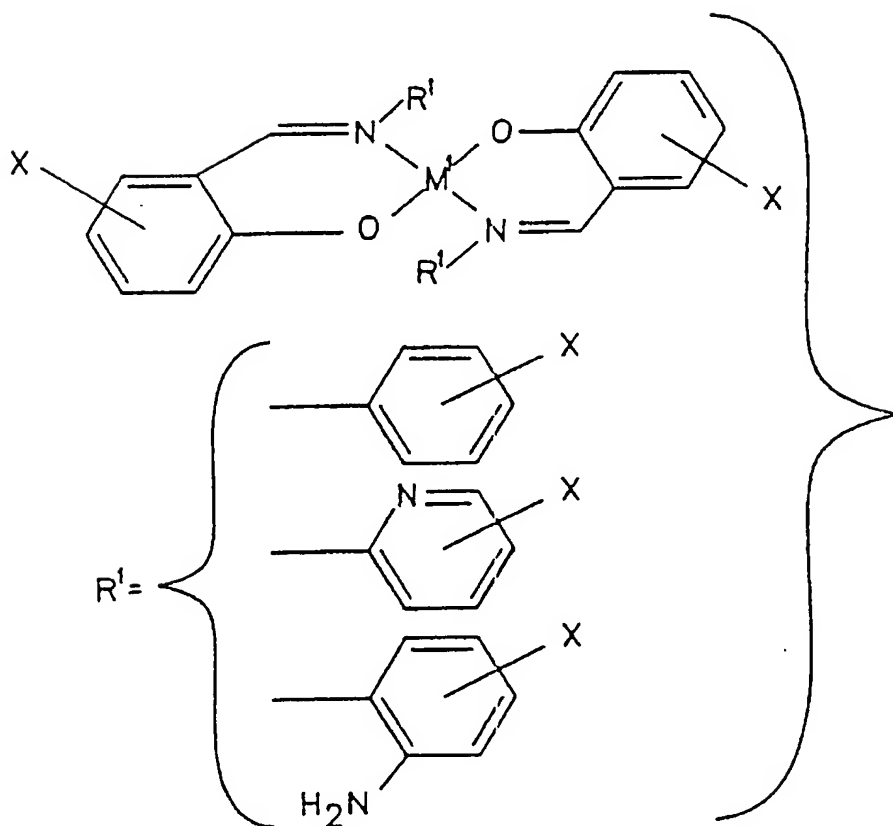


图 5A

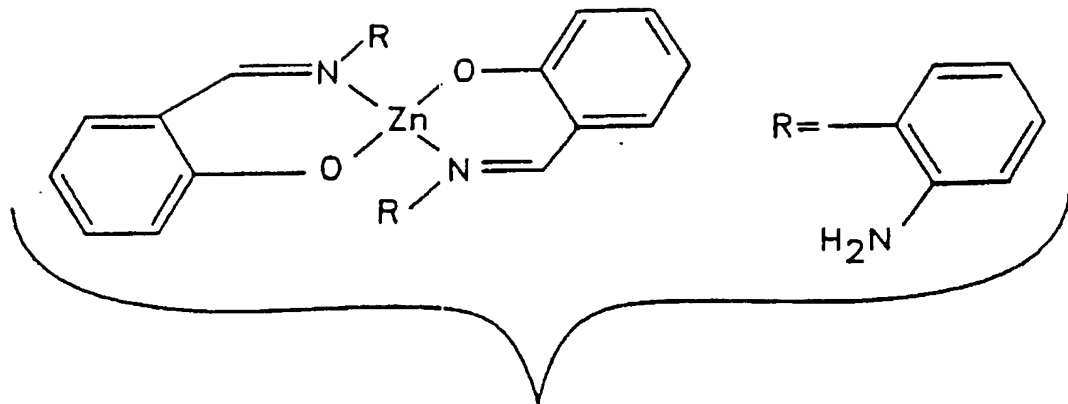


图 5B

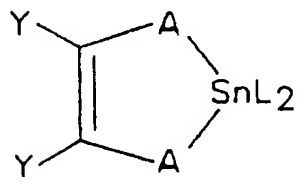


图 6

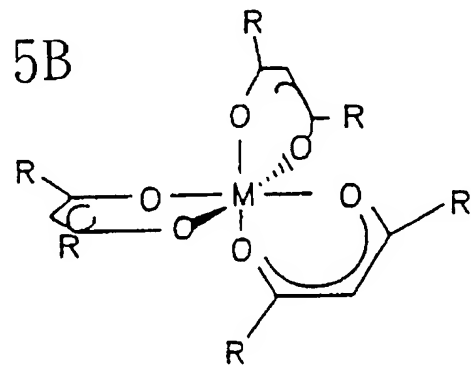
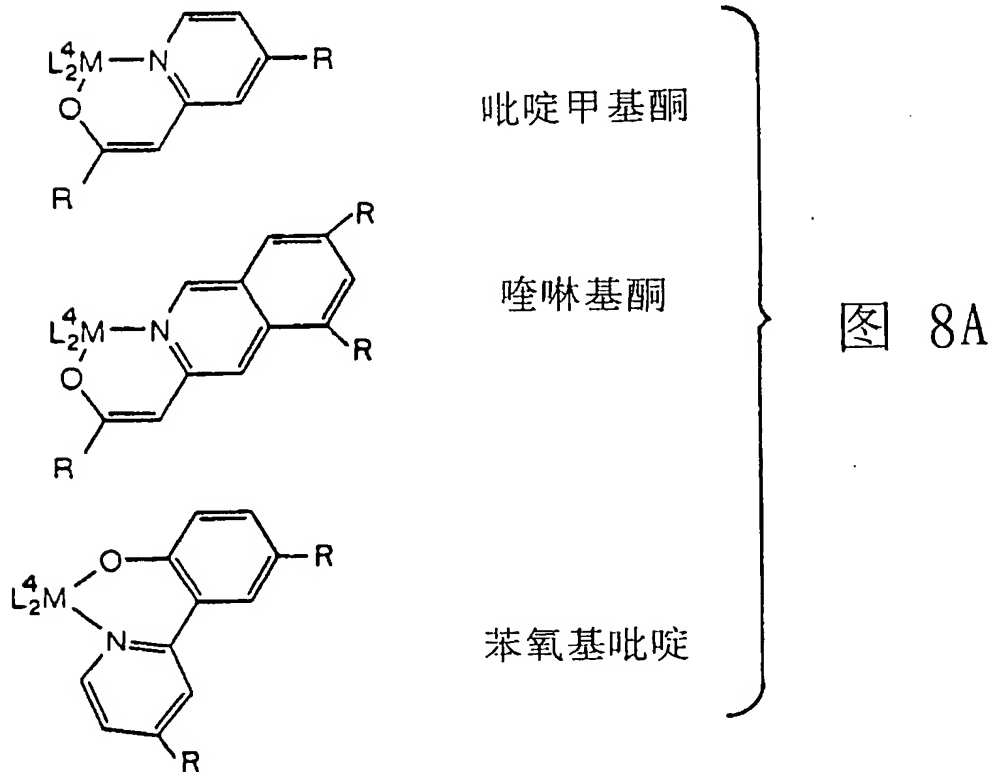
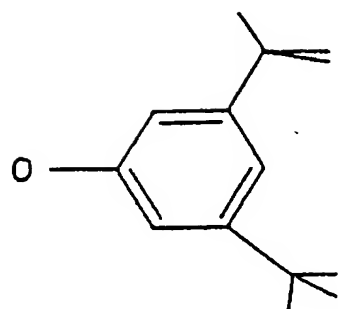


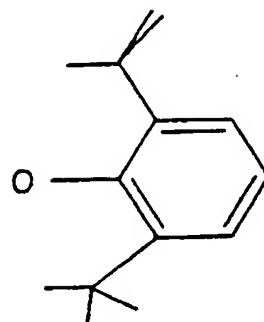
图 7





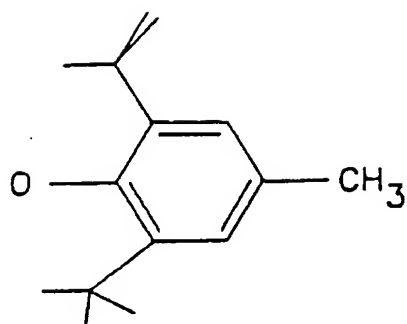
二(叔丁基)苯酚

图 8B



二(叔丁基)苯酚

图 8C



二(叔丁基)甲酚

图 8D

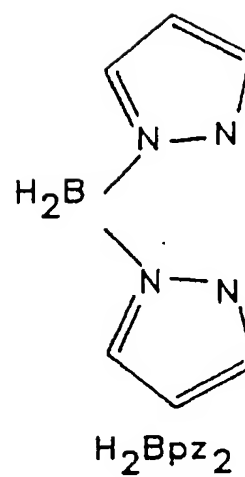
 $H_2Bpz_2$ 

图 8E

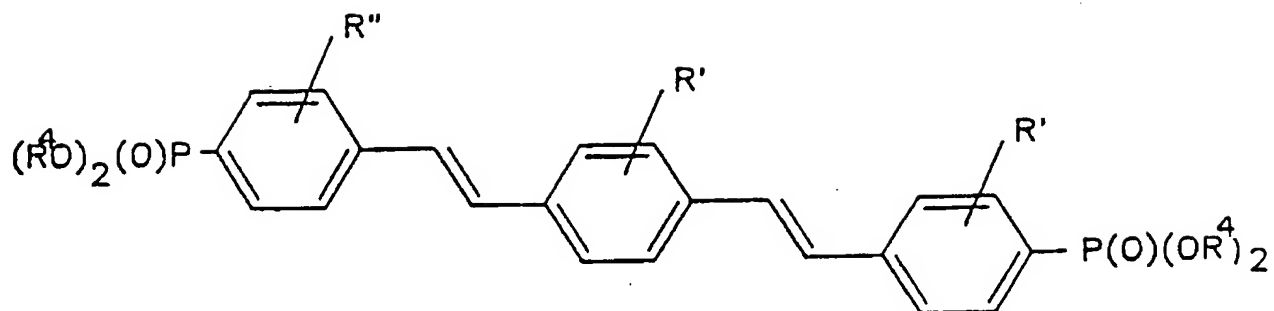


图 9A

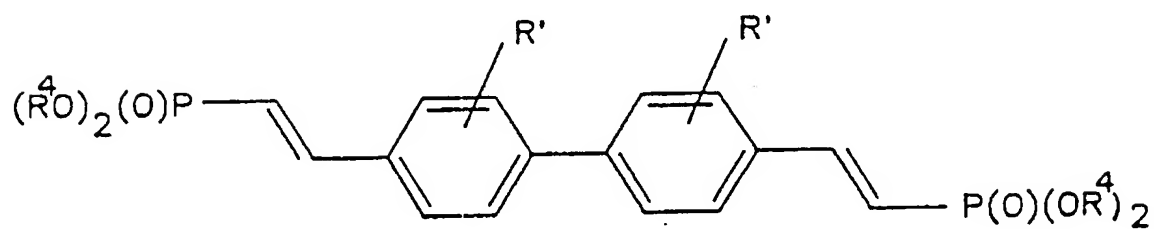


图 9B

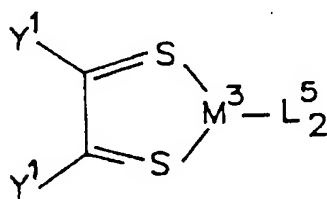


图 10

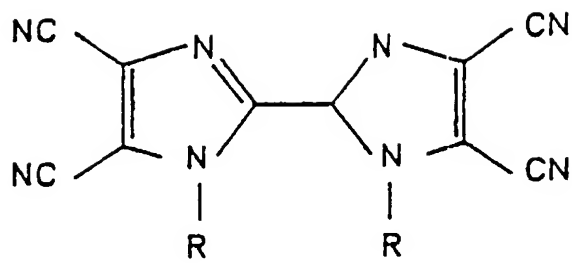


图 11A

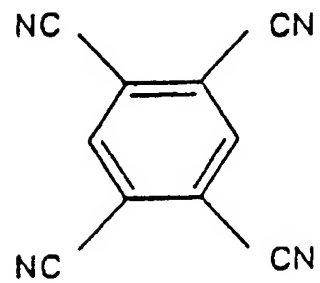


图 11B

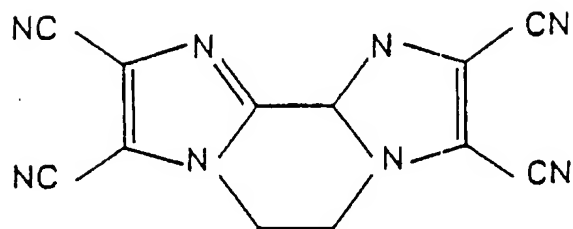


图 11C

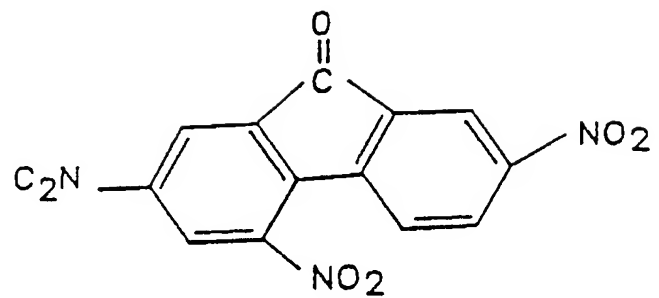


图 11D

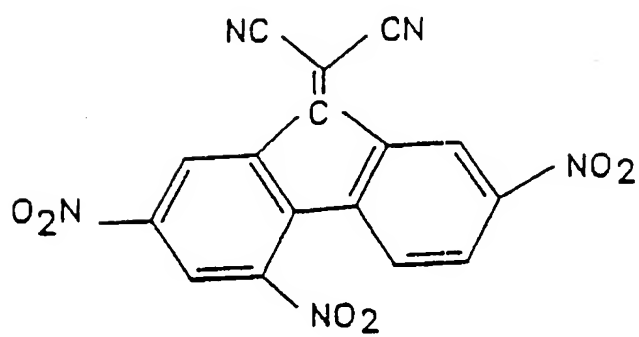


图 11E



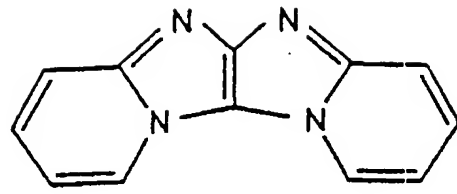


图11F

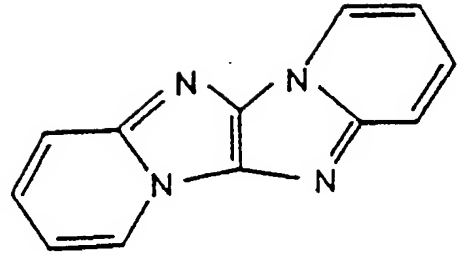


图 11G

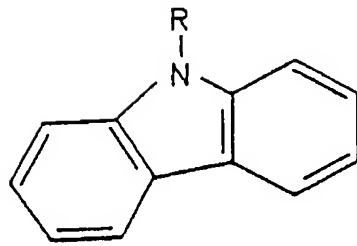


图 11H

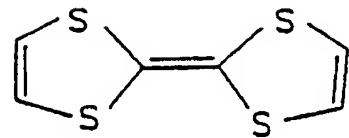


图 11I

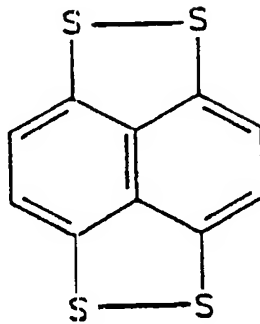


图 11J

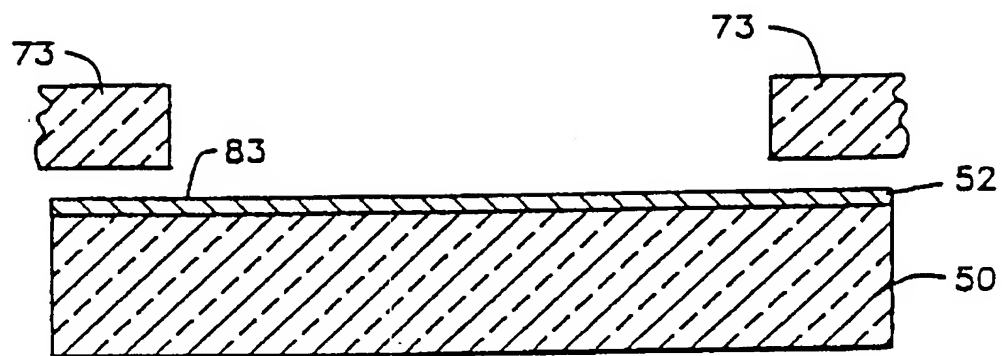


图 12A

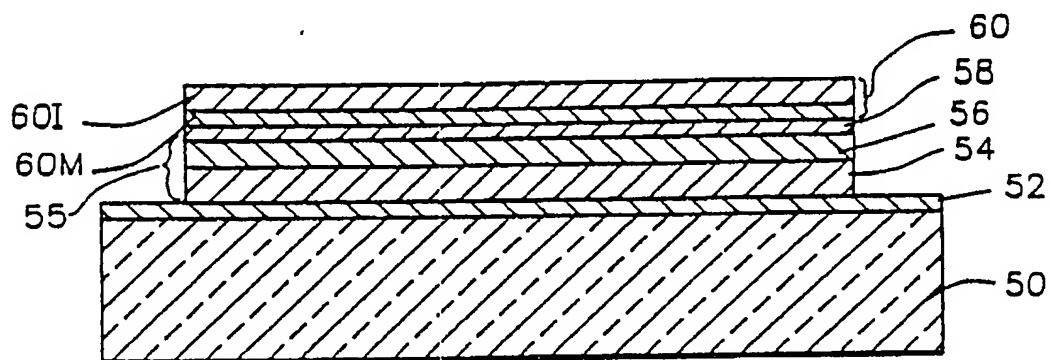


图 12B

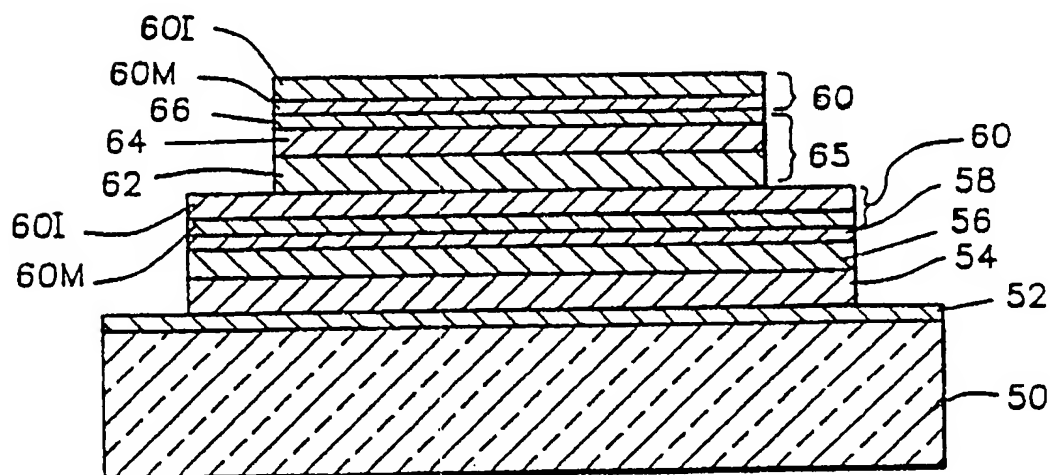


图 12C

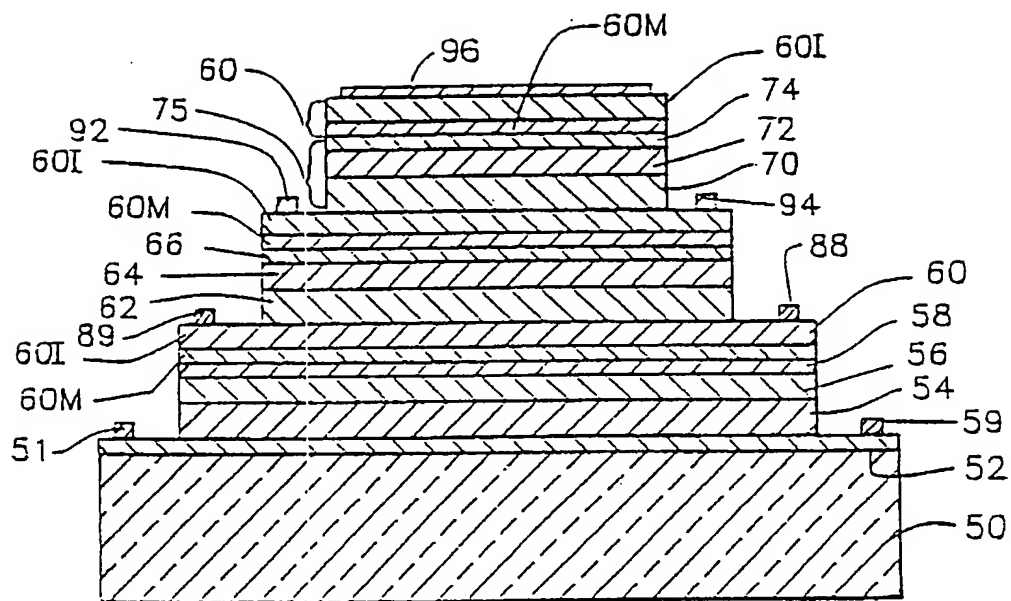


图 12D

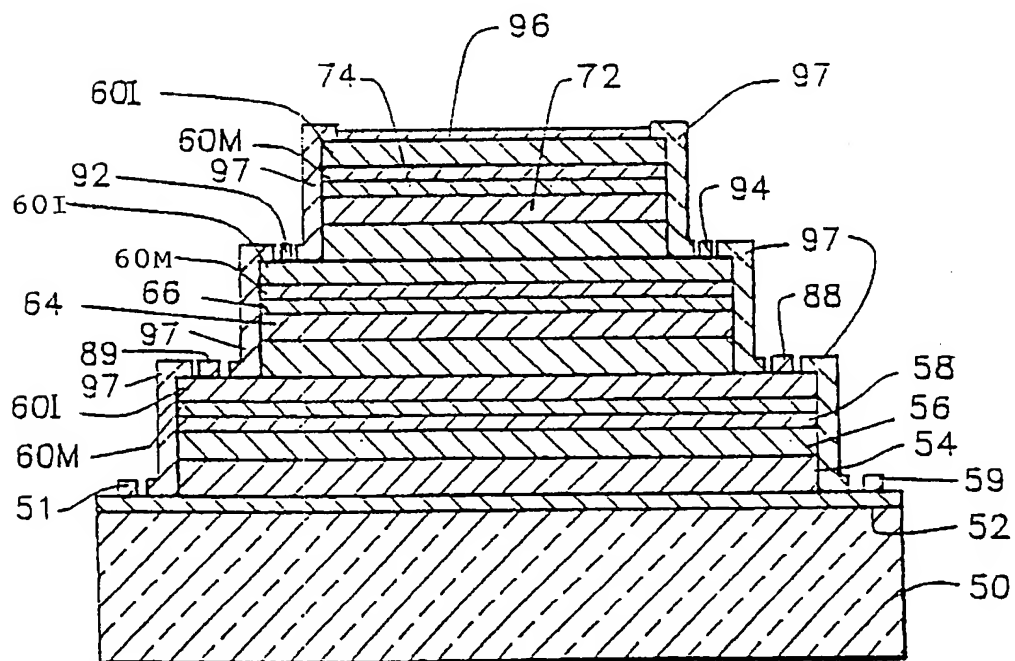


图 12E

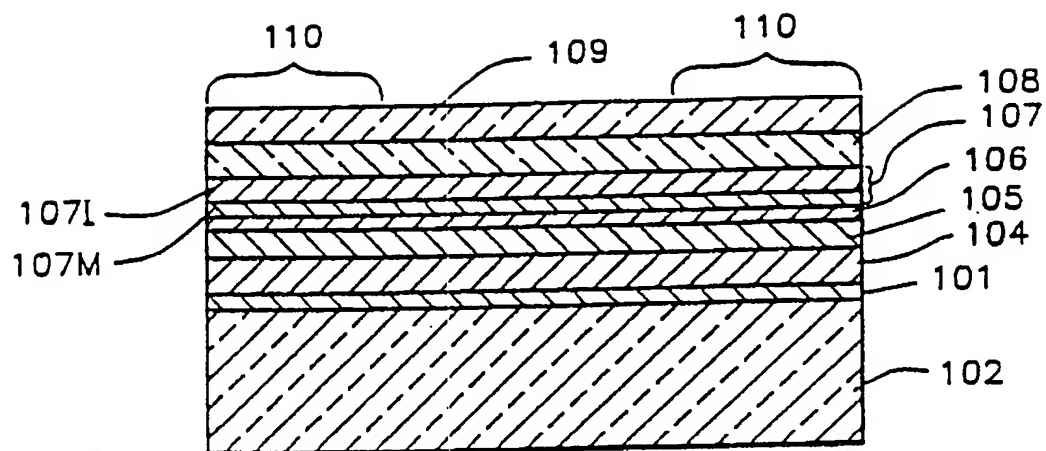


图 13A

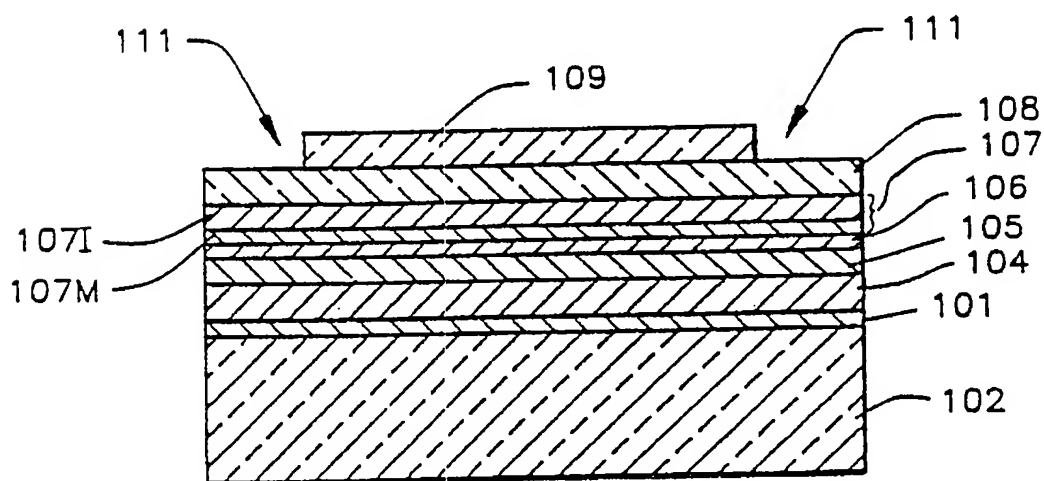


图 13B

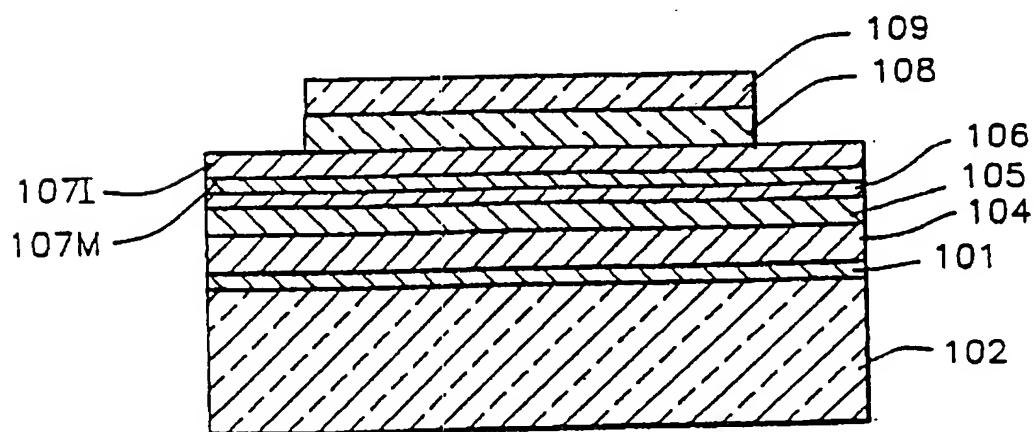


图 13C

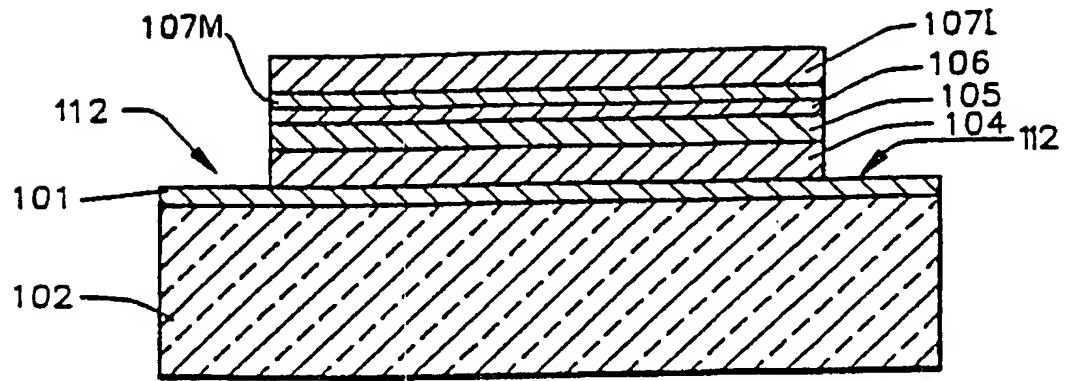


图 13D

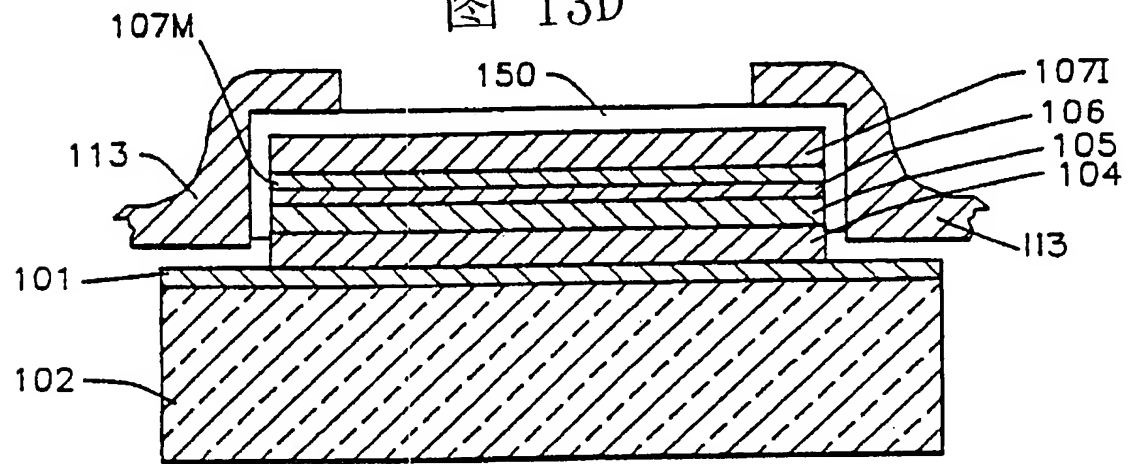


图 13E

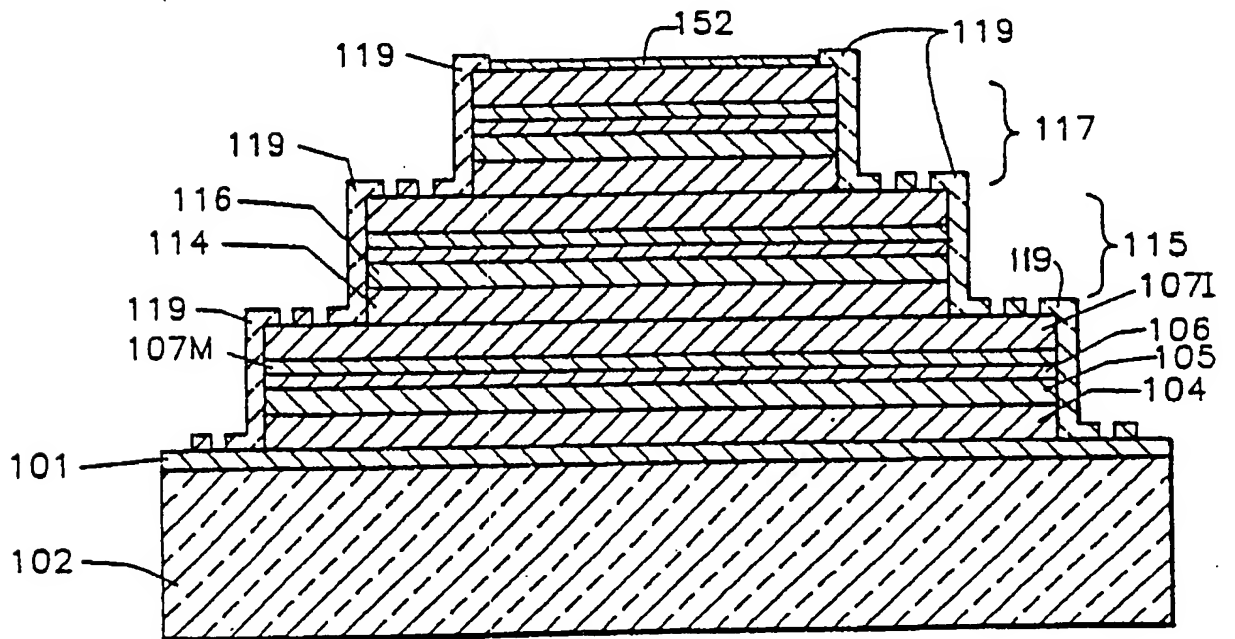


图 13F

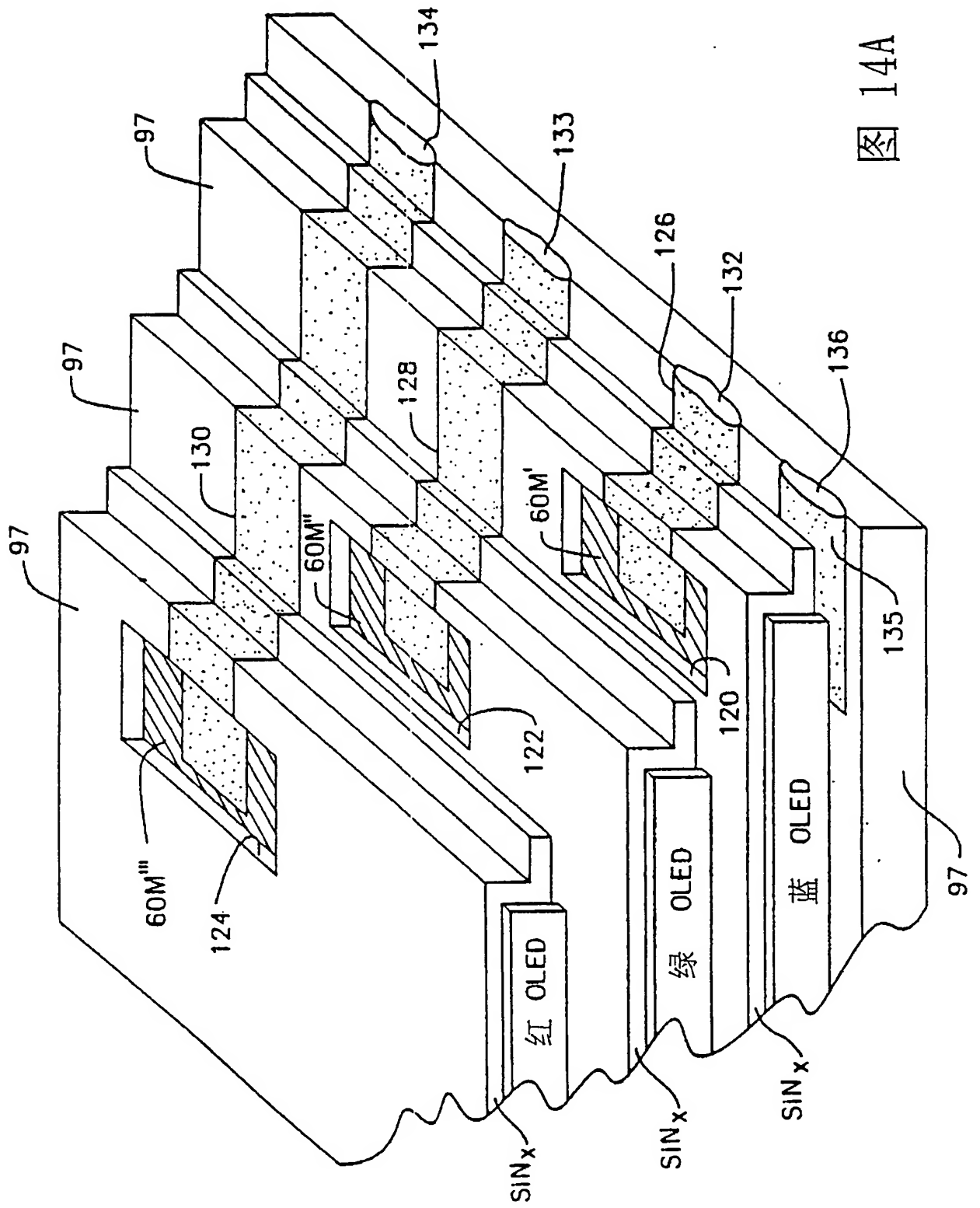


图 14A

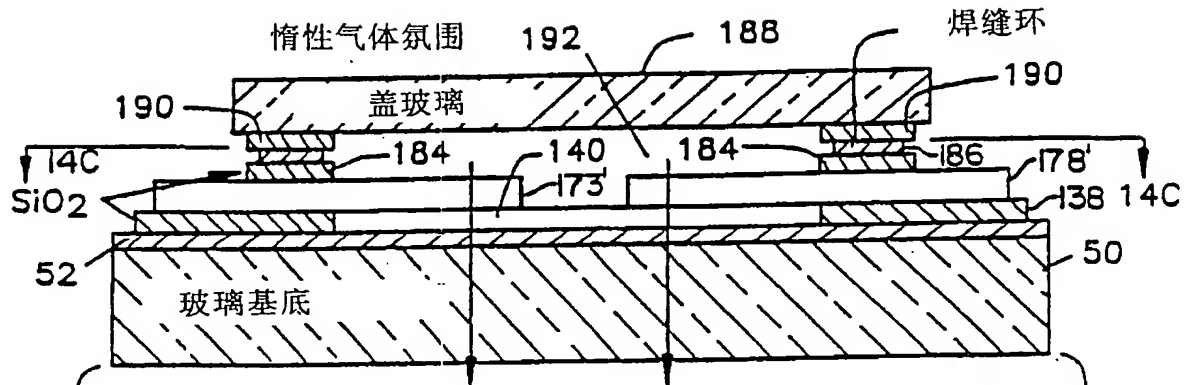


图 14B

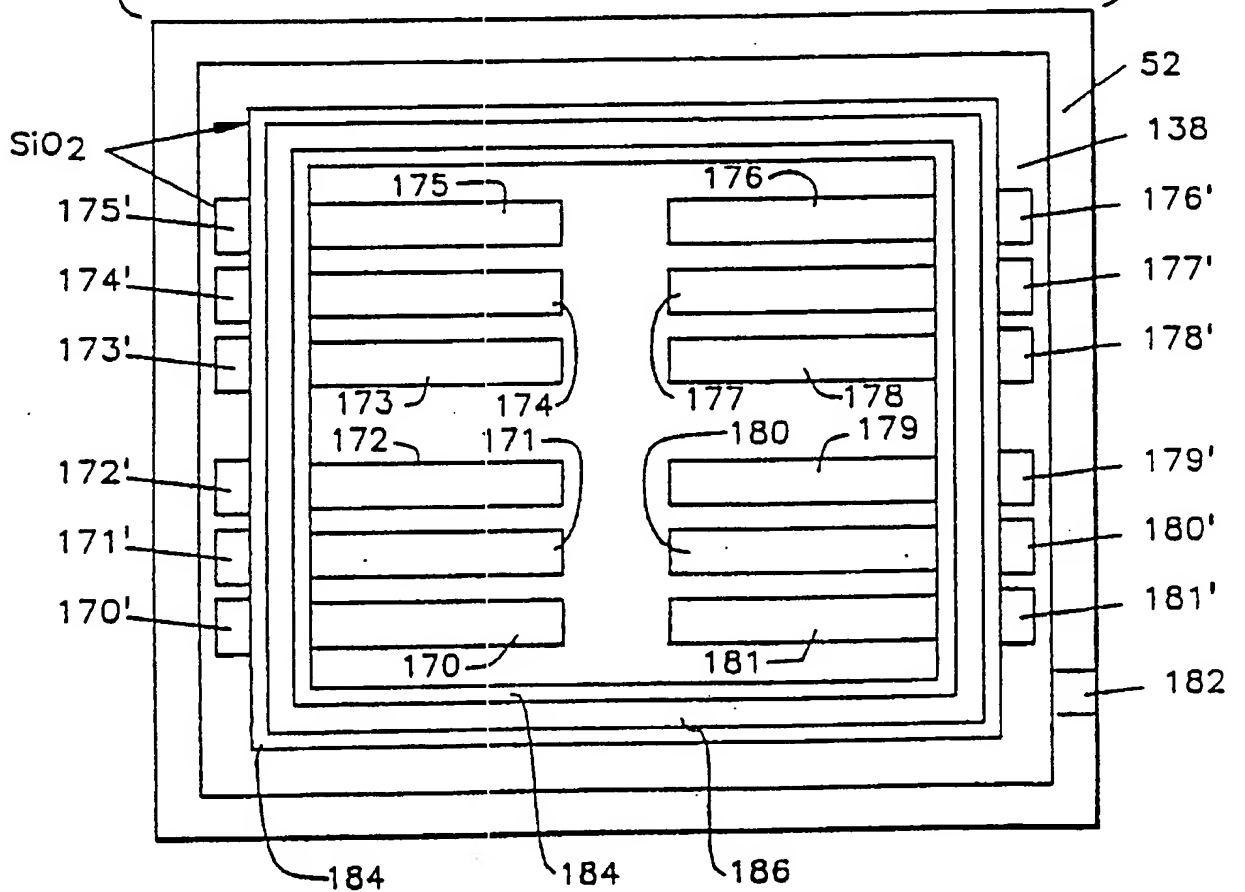


图 14C

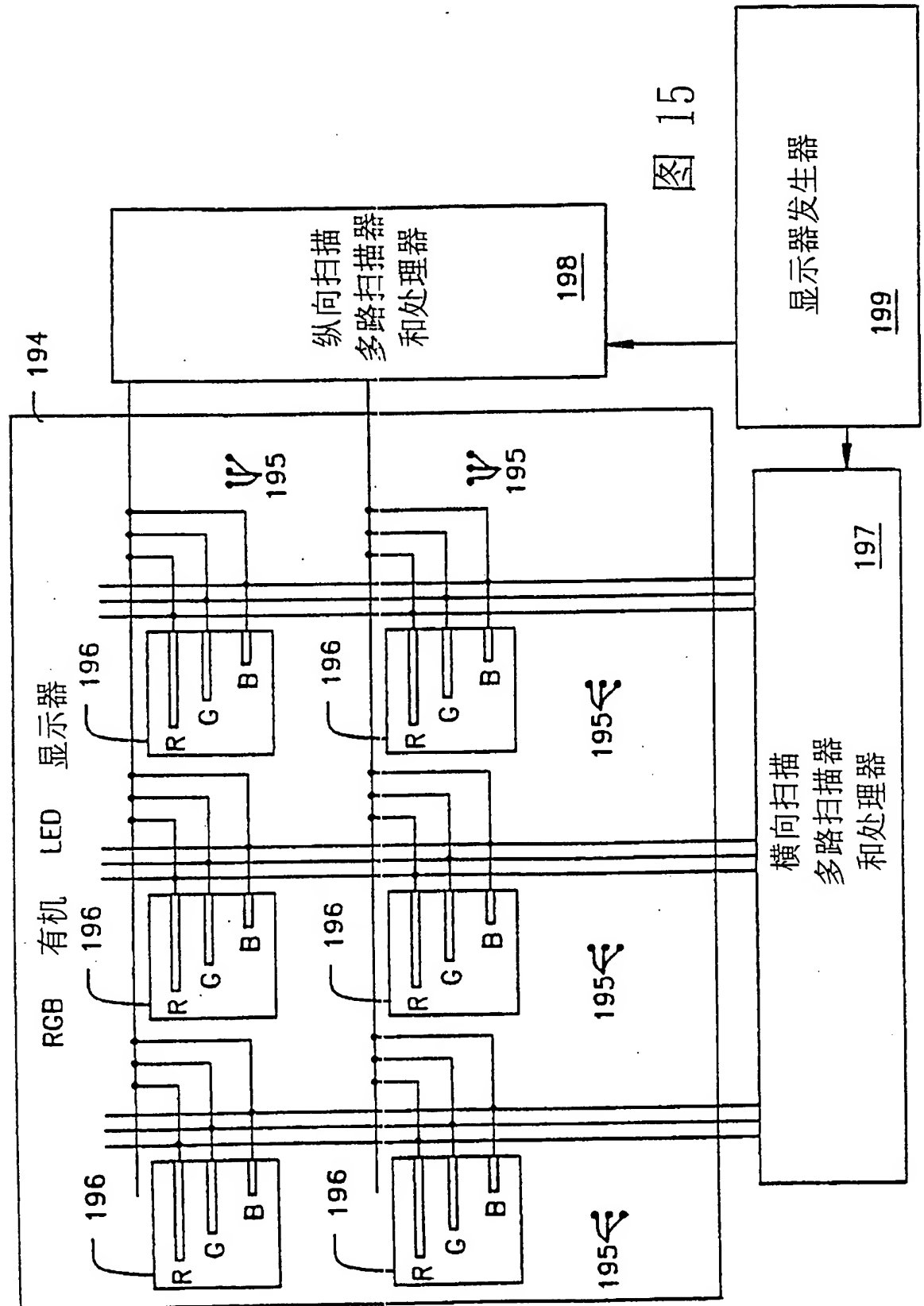


图 15



00.07.08

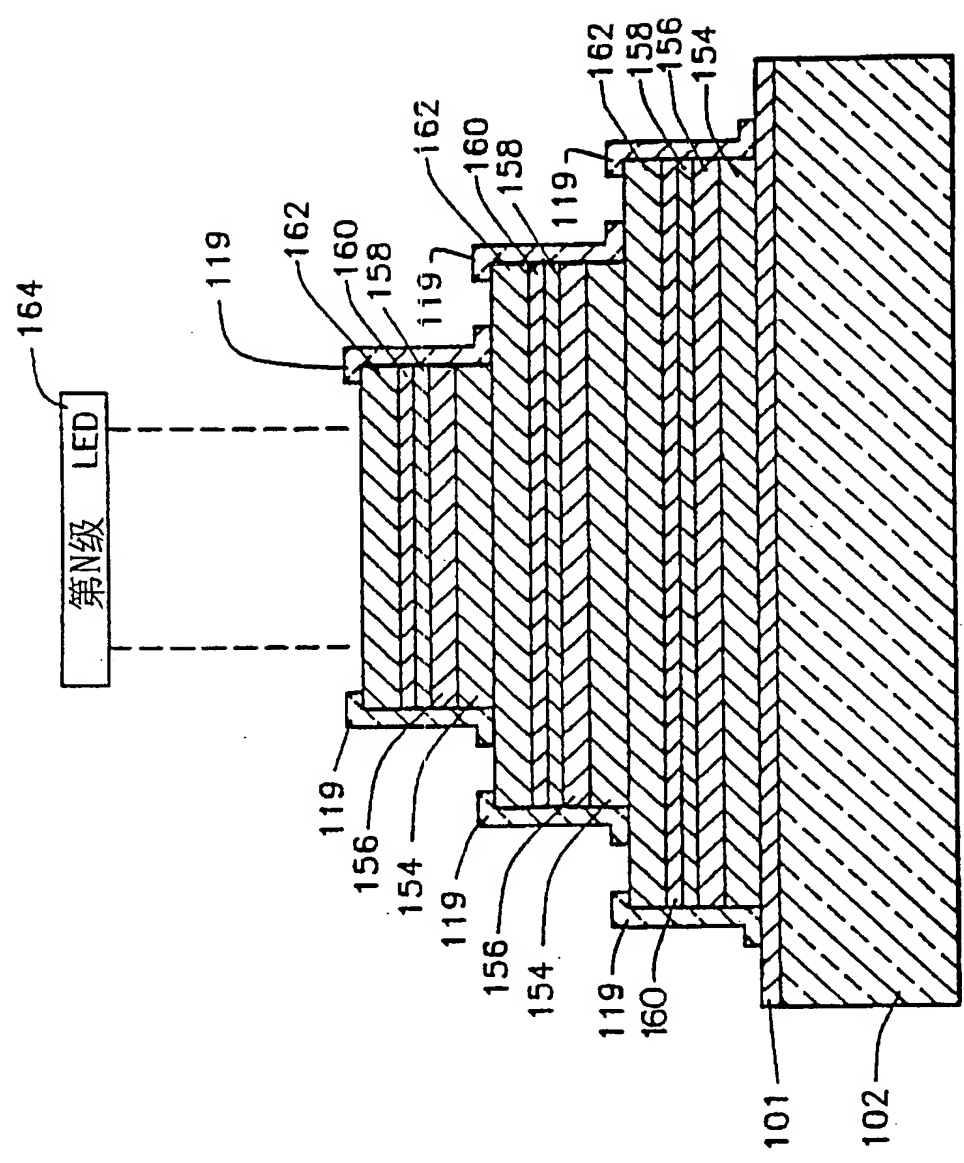


图 16